

Efeito da aplicação de diferentes pré-tratamentos na gasificação de cepos de *Eucalyptus globulus*

Densificação, torrefação e torrefação combinada com densificação

David Manuel Braz Gonçalves

Dissertação para obtenção de Grau de Mestre em

Engenharia Florestal e dos Recursos Naturais

Orientadora: Doutora Maria Filomena Jesus Pinto

Orientador: Doutor Jorge Manuel Barros D'Almeida Gominho

Júri:

Presidente: Doutor António Manuel Dorotêa Fabião, Professor Associado com Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogal: Doutor Jorge Manuel Barros D'Almeida Gominho, Técnico Superior do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogal: Doutora Isabel Maria Silva Sanches de Miranda, Técnica Superior do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Agradecimentos

Chegado ao final desta grande etapa da minha vida, aqui deixo os meus especiais agradecimentos:

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais pela compreensão, apoio, educação e por acreditarem em mim e na minha capacidade de chegar ao fim deste percurso.

Aos meus orientadores Dr.^a Filomena Pinto Dr. Jorge Gominho pela disponibilidade e paciência que demonstraram no esclarecimento de quaisquer dúvidas que iam aparecendo e cuja colaboração e esforço foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Ao Francisco, em particular, pelo constante acompanhamento e colaboração no esclarecimento de dúvidas que foram surgindo e, no geral, aos restantes colaboradores do LNEG que permitiram que todos os ensaios corressem da melhor forma.

À Catarina pelo apoio incondicional que expressa diariamente, não só nesta, mas em todas as etapas da minha vida.

Aos meus amigos, pela forte amizade, apoio e por sempre demonstrarem interesse no meu sucesso.

O trabalho realizado foi financiado pelo projeto PTDC/AGR-FOR/3872/2012 - ENERSTUMPS – “The forgotten components of forest sustainability: the below-ground biomass of *E. globulus*”, um projeto patrocinado por FCT/MTCES, QREN, COMPETE e FEDER.



GOVERNO DE
PORTUGAL

MINISTÉRIO DA ECONOMIA
E DO EMPREGO

Resumo

A utilização de cepos de *Eucalyptus globulus* provenientes de plantações que atingiram o seu limite de produtividade poderá ser mais uma forma de atender à crescente procura de biomassa florestal para produção de energia.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência de três pré-tratamentos (densificação, torrefação e torrefação combinada com densificação) na gasificação de cepos de *Eucalyptus globulus* a diferentes temperaturas de gasificação (750, 800, 850 e 890°C). Os ensaios de gasificação decorreram num gasificador de leito fluidizado borbulhante usando como agente de gasificação e de fluidização oxigénio e vapor.

Os resultados apresentados indicam que o aumento da temperatura de gasificação produziu um gás com maior concentração de H₂ e com menor concentração de CO, CO₂, CH₄ e restantes hidrocarbonetos (C_nH_m), bem como diminuiu a produção de alcatrões. A produção de gás foi também favorecida com o aumento de temperatura. De entre todos os pré-tratamentos a torrefação combinada com densificação apresentou maiores concentrações de H₂ e CO e menor de CH₄ bem como uma acentuada redução na produção de alcatrões. Foi também avaliada a formação de outros compostos contaminantes (NH₃ e H₂S) durante o processo de gasificação.

Palavras-chave: Cepos, gasificação, torrefação, densificação, torrefação combinada com densificação.

Abstract

The use of *Eucalyptus globulus* stumps from plantations that have reached their productivity limits, may be another way to meet the growing demand for forest biomass for energy production.

This work aimed to evaluate the influence of three eucalyptus pretreatments (densification, torrefaction and combined torrefaction and densification) in the gasification process in different gasification temperatures (750, 800, 850 and 890°C). Gasification experiments took place in a bubbling fluidized bed gasifier using oxygen and steam as gasification and fluidization agent.

Results showed that the increase in gasification temperature produced a syngas with higher concentration of H₂ and with lower concentrations of CO, CO₂, CH₄ and other heavier gaseous hydrocarbons (C_nH_m) and decreased the production of tars. The produced gas yield was also favored with increasing temperature. Among all pretreatments combined torrefaction and densification led to higher concentrations of CO, H₂ and lower CH₄ as well as a significant reduction in the production of tars. The formation of other contaminating compounds (H₂S and NH₃) during the gasification process was also evaluated.

Keywords: Stumps, gasification, torrefaction, densification, combined torrefaction and densification.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Lista de tabelas	vi
Lista de figuras	vii
1 Introdução	1
2 Biomassa florestal	3
3 Processos de conversão energética	6
3.1 Gasificação	7
3.1.1 Efeito da temperatura	9
3.1.2 Agentes de gasificação	10
3.1.3 Tipos de gasificadores	11
3.1.4 Aplicações do gás	15
4 Processos de pré-tratamento	20
4.1 Densificação	21
4.2 Torrefação	22
4.3 Torrefação combinada com densificação	26
5 Material e métodos	29
5.1 Material	29
5.2 Torrefação	29
5.3 Densificação	30
5.4 Gasificação	31
5.4.1 Procedimento experimental dos ensaios de gasificação	33
5.4.2 Técnica analítica	34
6 Resultados e discussão	36
6.1 Composição dos cepos	36
6.2 Composição do gás obtido por gasificação	37
6.2.1 Efeito das temperaturas	37
6.3 Efeito dos pré-tratamentos na composição do gás de síntese obtido por gasificação	40
6.3.1 Densificação	40
6.3.2 Torrefação	41
6.3.3 Torrefação combinada com densificação	42
6.4 Produção de gás e PCS	44

6.5	Teor de alcatrões presentes no gás de síntese	48
6.6	Teor de H ₂ S e NH ₃ presentes no gás de síntese	50
7	<i>Conclusões</i>	54
8	<i>Sugestões para trabalho futuro</i>	56
9	<i>Referências bibliográficas</i>	57

Lista de tabelas

Tabela 1 - Comparação da caracterização de cepos de <i>E. globulus</i> com biomassa de outras espécies florestais.	5
Tabela 2 - Estequiometria das reações do processo de gasificação ((André <i>et al.</i> , 2005; Franco <i>et al.</i> , 2003; Pinto <i>et al.</i> , 2014a)	8
Tabela 3 - Características e qualidade exigidas ao gás de síntese nos diferentes tipos de utilização (adaptado de (Pinto <i>et al.</i> , 2011)).....	19
Tabela 4 – Revisão bibliográfica dos trabalhos de gasificação desenvolvidos utilizando os mesmos pré-tratamentos usados neste trabalho.....	28
Tabela 5 - Condições gerais dos ensaios de gasificação.....	34
Tabela 6 - Composição dos cepos de <i>Eucalyptus globulus</i>	36

Lista de figuras

Figura 1 – O contributo das fontes de energia renovável no Consumo de Energia Primário em Portugal no ano de 2013 (DGEG, 2015).	2
Figura 2 - Esquema de gasificadores de leito fixo em contracorrente (a) em co-corrente (b) e em corrente cruzada (c) (adaptado de Salam <i>et al.</i> (2010)).	13
Figura 3 - Esquema de gasificadores de leito fluidizado borbulhante (a) e circulante (b) (adaptado de Salam <i>et al.</i> (2010)).	15
Figura 4 - Esquematização das possíveis aplicações do gás de gasificação (adaptado de Bridgwater (2006)).	17
Figura 5 - Esquema da variação das propriedades da biomassa durante a torrefação (adaptado de Chen <i>et al.</i> (2015)).	23
Figura 6 - Balanço de massas e balanço de energia típico da torrefação (adaptado de Bergman (2005)).	24
Figura 7 - Estilhas de cepos de eucalipto fornecidos pela Portucel após moagem para redução de dimensões.	29
Figura 8 - Aspeto geral das estilhas dos cepos de eucalipto após torrefação.	30
Figura 9 - Aspeto geral das estilhas dos cepos de eucalipto após densificação (a) e após torrefação e densificação (b).	30
Figura 10 - Instalação de gasificação à escala de bancada do LNEG.	31
Figura 11 - Representação esquemática da instalação de gasificação.	33
Figura 12 - Composição do gás de síntese a diferentes temperaturas de gasificação dos cepos de eucalipto.	38
Figura 13 - Composição do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos pellets dos cepos de eucalipto.	40
Figura 14 - Composição do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação da biomassa torrefeita dos cepos de eucalipto.	41
Figura 15 - Composição do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos pellets torrefeitos dos cepos de eucalipto.	43
Figura 16 - Produção de gás a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.	45
Figura 17 - PCS do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.	46
Figura 18 – Teor de alcatrões presentes no gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.	49

Figura 19 – Teor de NH_3 presente no gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.	52
Figura 20 – Teor de H_2S presente no gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.	52

1 Introdução

O aumento constante da população mundial traz consigo as necessidades de garantir que as carências energéticas sejam preenchidas. Para além disso, questões ambientais e económicas como o eminente esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, as flutuações do preço do petróleo, a instabilidade vivida nos países exportadores e a procura de minimizar o impacto ambiental levam à criação de um dos grandes desafios da atualidade, a procura de fontes de energia alternativas.

Numa projeção feita pelo *BP Energy Outlook* para o ano 2035, estima-se que o consumo global de energia irá aumentar cerca de 41%, crescendo a uma taxa de 1,5% por ano, sendo que 95% desse aumento de procura energética será proveniente de países com economias emergentes de rápido crescimento. Ainda assim, é esperado que essa taxa de crescimento decresça de ano para ano (estima-se que o crescimento abrande, por ano, de 2,2% entre 2005-15, para 1,7% entre 2015-25 e apenas 1,1% entre 2025-35), em grande parte devido ao aumento da eficiência energética (BP, 2014).

Atualmente, as diretivas da União Europeia para o consumo energético sustentável e o controlo das alterações climáticas incentivam uma maior utilização de energias renováveis, como forma de reduzir a dependência de combustíveis fósseis provenientes de importação e ao mesmo tempo reduzir as emissões de CO₂ e gases de efeito de estufa para minimizar os aumentos no aquecimento global.

Para isso, a União Europeia (EU), adotou uma série de políticas energéticas e climáticas, criadas em Conselho Europeu, que têm como objetivos para 2020 (Comissão Europeia, 2010):

- Reduzir as emissões de gases com efeito de estufa em pelo menos 20% relativamente aos níveis de 1990, ou em 30%, se estiverem reunidas as condições necessárias;
- Um aumento para 20% da quota-parte das energias renováveis no consumo final de energia;
- Aumentar em 20 % a eficiência energética.

Portugal é um país com escassos recursos energéticos fósseis endógenos, nomeadamente aqueles que, mundialmente, têm maiores níveis de utilização, como o petróleo, o carvão e o gás natural. Tendo por base uma política de incentivo às renováveis, tem-se observado uma redução da dependência energética do exterior (73,9% em 2013 face a 88,8% em 2005) e uma redução das emissões de gases de efeito de estufa (redução de 21,6% em 2012 face a 2005). Comparando a dependência

energética no conjunto dos 28 países da UE, verificou-se que em 2013 Portugal foi o 8º país com a maior dependência energética, cerca de 20% acima da média da UE-28 (DGEG, 2013).

Analisando o consumo das diferentes fontes de energia em 2013 (Figura 1), observa-se que o petróleo continua a ser a principal fonte de energia primária (44,5%), seguido das energias renováveis (24%) e do gás natural (17,4%). De notar que o peso do petróleo tem vindo a decrescer nos últimos anos (58% em 2004 vs. 44% em 2013), enquanto o peso das energias renováveis (14% em 2004 vs. 25% em 2013) aumentou consideravelmente.

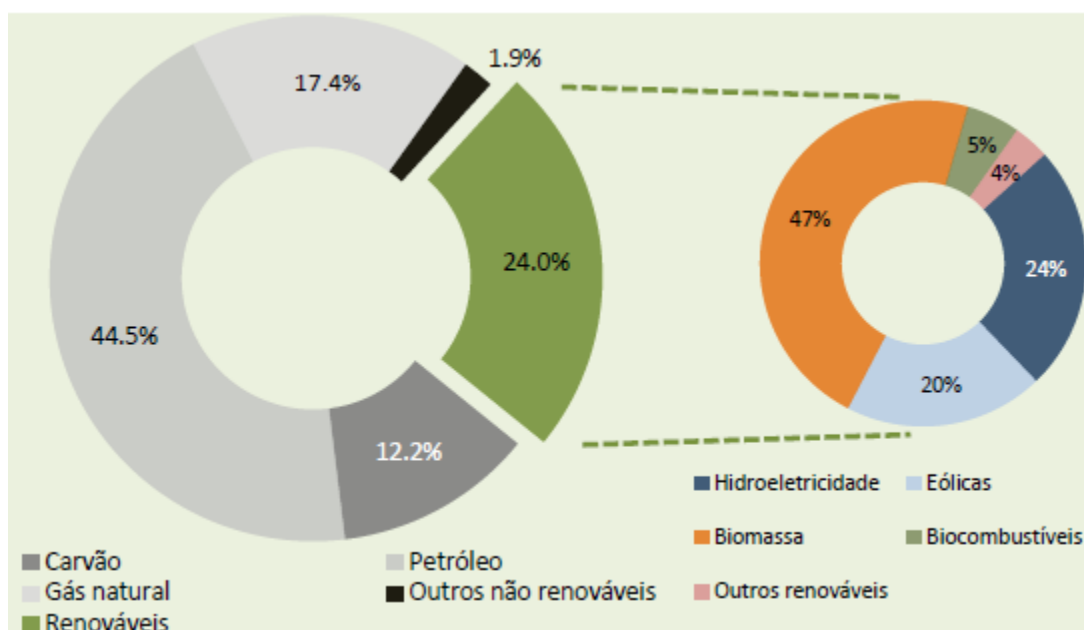


Figura 1 – O contributo das fontes de energia renovável no Consumo de Energia Primário em Portugal no ano de 2013 (DGEG, 2015).

Este aumento da influência das energias renováveis no consumo de energia nacional deve-se ao aumento da produção energética a nível interno fruto de uma maior contribuição das energias renováveis endógenas. Em 2013, a contribuição das fontes de energia renováveis no consumo de energia primário em Portugal foi de 24%, das quais, 47% teve origem na biomassa (DGEG, 2015).

A biomassa mostra-se assim como uma fonte de energia renovável bastante fiável para executar os objetivos adotados pela UE a nível nacional. Esta evidência torna-se ainda mais forte uma vez que Portugal possui um grande potencial em recursos florestais. O aproveitamento energético da biomassa gerada pela exploração florestal, bem como outros subprodutos florestais, poderá ter um papel importante para garantir o cumprimento das políticas energéticas comunitárias.

2 Biomassa florestal

A produção de energia através do uso de biomassa é a alternativa mais atrativa em resposta à problemática das emissões de CO₂ para a atmosfera, porque tanto no crescimento das espécies vegetais como nos processos de transformação energética, ocorre a conversão do carbono atmosférico em biomassa, resultando na não adição de CO₂ para a atmosfera (Bain *et al.*, 1998). A biomassa é definida, de acordo com a diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu do Conselho de 8/5/2003, como toda a fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.

A biomassa florestal mostra-se uma alternativa com menores impactos ambientais em processos de gasificação comparativamente aos combustíveis fósseis, como é exemplo o carvão (Moreno e Dufour, 2013). Um aspeto comum a combustíveis fósseis e biomassa é que ambos foram matéria viva, mas ao contrário dos combustíveis fósseis, que resultam de seres vivos que viveram há milhões de anos, a biomassa resulta de matéria que estava viva há poucos anos. Assim podemos dizer que a biomassa é uma matéria renovável e o seu uso bastante mais atrativo que os combustíveis fósseis tendo em conta as baixas emissões de óxidos de azoto e enxofre e partículas poluentes (Prins *et al.*, 2006a).

Atualmente a indústria de pasta para papel tem por necessidade a utilização de espécies florestais de rápido crescimento e elevada produtividade. Tendo em conta estas características o *Eucalyptus globulus* representa um importante papel. Em Portugal esta espécie florestal ocupa a maior área florestal, com 812 mil hectares (CELPA, 2014). As plantações de *E. globulus*, por norma, são geridas em sistemas de rotações de 9 a 12 anos, com 3 a 4 rotações, procedendo-se à reflorestação quando a produtividade atinge o seu limite económico. Isto implica a remoção dos cepos do solo que, por vezes são destruídos, fracionados e incorporados no solo, promovendo a produção de matéria orgânica e mineral nos solos. Hoje em dia, os cepos tornaram-se uma importante fonte de biomassa para cogeração de energia, devido à escassez de outros tipos de biomassa. Contudo a remoção por completo destes resíduos do ecossistema pode acarretar certos impactos ecológicos que podem afetar a fertilidade do local, a perda de carbono e de elementos essenciais ao solo como por exemplo N (azoto), P (fósforo) e K (potássio). Portanto, a remoção e a utilização bioenergética destes sobrantes de exploração florestal é uma decisão que terá que ter em conta estas

considerações, mesmo apesar de que esta utilização gerar um valor acrescentado a todo o sistema de gestão florestal.

Uma maneira de atender à crescente procura de biomassa florestal para produção de energia, sem aumentar número de abates ou pôr em perigo o abastecimento das indústrias madeireiras e de celulose de madeira, e aumentar o uso de resíduos florestais é utilizar os cepos deixados no solo após o corte final (Anerud, 2012). O cepo pode ser definido como a parte basal da árvore, que inclui a parte remanescente do tronco e as raízes que permanecem no solo após abate. É a parte mais antiga da árvore, logo apresenta uma maior percentagem de cerne, de lenho de reação e tecidos cicatriciais, com um elevado conteúdo de extrativos (Gominho *et al.*, 2014). A biomassa de um cepo representa em média 23 a 25% da biomassa total da árvore (Tran *et al.*, 2013).

A caracterização dos cepos, em termos da sua análise imediata (teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo) é muito importante para a avaliação da qualidade da biomassa como combustível. A presença de contaminantes do solo (material inorgânico), que normalmente rodeia os cepos, é uma grande desvantagem do processo de produção de energia, uma vez que resulta em elevado teor de cinzas e diminuição do poder calorífico superior (PCS) (Anerud, 2012). O teor de cinzas afeta diretamente os processos de conversão de energia devido a fenómenos de corrosão e formação de escórias e incrustações, e também a nível do pré-processamento da biomassa (trituração e moagem), visto que níveis elevados de material inorgânico aumentam o desgaste do equipamento, dilatando assim os custos de manutenção (Eriksson *et al.*, 2012). Por sua vez, o teor de voláteis indica o grau de combustão, que é inversamente proporcional ao conteúdo de carbono fixo. Uma matéria-prima rica em carbono fixo queimará de forma lenta. Teores de hidrogénio e oxigénio elevados reduzem o valor energético do gás, uma vez que maiores quantidades de energia são libertadas através da quebra das ligações C-C, abundantes na fração de lenhina das espécies vegetais.

A Tabela 1 apresenta a análise imediata e elementar de cepos de eucalipto recolhidos em seis povoamentos diferentes em Portugal obtida por Gominho *et al.* (2012). Os cepos apresentaram valores médios de 0,6% em cinzas, 81,1% em voláteis e 18,3% em carbono fixo. Relativamente à análise elementar, os valores obtidos pelos mesmos autores são semelhantes aos obtidos por Reed e Das (1988) para biomassa de diversas espécies florestais. Essa comparação é também apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Comparação da caracterização de cepos de *E. globulus* com biomassa de outras espécies florestais.

	Cepos ^(a)	Ácer ^(b)	Choupo ^(b)
PCS (kJ/g)	18,9	19,9	20,7
Teor de humidade (%)	8,7	–	–
Análise imediata (% matéria seca)			
Cinzas	0,6	1,4	0,6
Matéria volátil	81,1	–	–
Carbono fixo	18,3	–	–
Análise elementar (% matéria seca)			
Carbono	51,0	50,6	51,6
Hidrogénio	5,8	6,0	6,3
Azoto	<0,2	0,3	0,0
Enxofre	<0,06	0,0	0,0
Cloro	0,04	–	–
Oxigénio	45,3	41,7	41,5

^(a) Gominho *et al.* (2012)

^(b) Reed e Das (1988)

3 Processos de conversão energética

A conversão termoquímica da biomassa inclui uma série de processos para produzir, a partir de matérias-primas renováveis, combustíveis e produtos químicos. A conversão da biomassa através desses processos tem como objetivo principal a transformação de um material sólido carbonoso, difícil de manusear, volumoso e com uma concentração energética baixa, num combustível com características físico-químicas que permitam melhor armazenamento e facilitado transporte. Os processos termoquímicos de conversão dos resíduos de biomassa normalmente considerados são os seguintes:

- Combustão;
- Pirólise;
- Liquefação;
- Gasificação.

A combustão é o método mais ancestral de utilização da biomassa. É também o método mais simples uma vez que se trata da queima direta da biomassa convertendo-a em energia térmica e/ou elétrica utilizável em turbinas e motores. Contudo, a eficiência energética é baixa (10-30%) e há ainda os problemas associados às emissões de poluentes pelo que este processo poderá não ser o mais adequado para produção de energia (Ni *et al.*, 2006).

A pirólise consiste na aplicação de temperatura na biomassa na ausência de oxigénio. Isto resulta na decomposição térmica da matéria orgânica formando produtos na forma gasosa, sólida ou líquida, os quais podem ser usados diretamente ou convertidos em combustíveis secundários ainda mais valiosos ou produtos químicos para a indústria.

A liquefação consiste na conversão da biomassa num produto oleoso por meio da reação entre a água e hidrogénio ou monóxido de carbono na presença de um catalisador adequado. Este é um processo semelhante à pirólise à exceção de que a pirólise dispensa o uso de catalisadores.

A gasificação apresenta-se como uma opção tecnologicamente mais atrativa em aplicações de média a grande escala. Apresenta-se também como um método de utilização de biomassa mais ecológico, visto que na presença de condições não oxidantes, as emissões de agentes poluentes são muito menores (Franco *et al.*, 2003).

A aplicação de cada um destes processos está dependente do tipo e quantidade de combustível a utilizar e dos produtos a obter. Devem também ser considerados

aspectos como os impactos ambientais bem como a viabilidade técnica e económica da aplicação dos processos em relação aos resíduos a utilizar.

3.1 Gasificação

O processo de gasificação remonta ao Séc. XVII. Desde o aparecimento da ideia, a gasificação passou por uma série de desenvolvimentos. Foi em 1840, na França, que foi construído o primeiro gasificador comercial e em 1878 os gasificadores começaram a ser utilizados para geração de energia. Esta tecnologia teve também grande importância na Alemanha durante a II Guerra Mundial devido a uma escassez de combustíveis líquidos nesse período (1939-1945) (Turare, 1997). Esta tecnologia foi praticamente esquecida até que, mais recentemente, durante a crise do petróleo nos anos 70 do século XX, observou-se a renovação do interesse pela gasificação, em particular, de biomassa (Kirkels e Verbong, 2011).

A gasificação é um processo termoquímico de conversão de material rico em carbono (biomassa, carvão, resíduos ou misturas destes), a temperaturas elevadas (normalmente acima dos 700°C) com entrada de oxigénio em quantidades inferiores à estequiometria da reação de combustão. O objetivo é a produção de um gás que poderá ser usado como combustível, fornecimento de energia elétrica ou térmica, ou para a síntese de outros produtos químicos. É um processo de oxidação parcial sem que haja agentes oxidantes em quantidade suficiente para completar a combustão, o que permite que o gás produzido tenha potencial energético. O gás produzido, normalmente chamado de gás de síntese, é constituído por CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos (C_nH_m), tem um valor energético médio-baixo e poderá ser usado como combustível. Para além do gás de síntese, são obtidos outro tipo de produtos neste processo, como alcatrões, resíduo carbonoso e líquidos condensáveis.

Por norma, a gasificação processa-se em três fases distintas:

- Secagem: Fase inicial que corresponde à remoção da humidade remanescente no material que é convertida em vapor, algo que pode diminuir a eficiência da conversão se o material utilizado tiver um teor de água elevado. Nesta podem ainda ser libertados alguns compostos orgânicos ou inorgânicos voláteis;
- Pirólise: Nesta fase, também chamada desvolatilização, a biomassa, por ação da temperatura, é decomposta levando à formação de três frações: gases, alcatrões e resíduo carbonoso. Os principais constituintes dos gases libertados são H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ e outros hidrocarbonetos, podendo ainda formar-se outras espécies como NH₃ e H₂S. Os alcatrões são constituídos por moléculas

orgânicas pesadas que são libertadas como gases (à temperatura de pirólise). A temperaturas mais elevadas estas moléculas orgânicas podem decompor-se e dar origem a moléculas de hidrocarbonetos mais pequenas. O carbonizado é constituído essencialmente por carbono e matéria mineral.

- **Gasificação:** Fase em que ocorrem as principais reações de oxidação e de redução dos produtos sólidos da pirólise. O resíduo carbonizado em contacto com as espécies gasosas da atmosfera envolvente formam o gás de síntese.

Quando o resíduo carbonizado obtido após os passos anteriormente descritos atinge uma temperatura suficientemente elevada, ocorrem reações heterogéneas envolvendo o carbono do resíduo e dos diversos componentes da atmosfera envolvente. Ao mesmo tempo ocorrem diversas reações homogéneas entre as diversas espécies presentes em fase gasosa. A composição final do gás produzido é o resultado da combinação de inúmeras reações, as quais estão sumarizadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Estequiometria das reações do processo de gasificação ((André *et al.*, 2005; Franco *et al.*, 2003; Pinto *et al.*, 2014a)

Nome		Reações	
Oxidação		$C + O_2 = CO_2$	(1.1)
		$C + \frac{1}{2} O_2 = CO$	(1.2)
Boudouard		$C + CO_2 = 2CO$	(1.3)
Gás de água	Primária	$C + H_2O = CO + H_2$	(1.4)
	Secundária	$C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$	(1.5)
Metanação		$C + 2 H_2 = CH_4$	(1.6)
<i>Water-gas shift</i>		$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	(1.7)
<i>Reforming</i> com vapor		$CH_4 + H_2O = CO + 3 H_2$	(1.8)
<i>Reforming</i> com CO_2		$CH_4 + CO_2 = 2 CO + 2 H_2$	(1.9)
<i>Cracking</i> térmico		$p C_nH_m = q C_xH_y + C_zH_u + r H_2$	(1.10)

Nota: (x, z < n e y, u < m)

As reações heterogéneas de oxidação (1.1 e 1.2) ocorrem entre o oxigénio fornecido e o resíduo carbonoso formado durante a pirólise. Estas reações são exotérmicas, formando monóxido de carbono e dióxido de carbono em quantidades variáveis de acordo com a temperatura de gasificação e a razão de equivalência (RE)

considerada. A razão de equivalência define-se como o quociente entre a quantidade de oxigénio adicionado e o oxigénio estequiométrico necessário para a combustão completa da matéria-prima.

Na gasificação, o dióxido de carbono (CO_2) e o vapor de água (H_2O) participam em reações de *reforming*, convertendo hidrocarbonetos em monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H_2). A reação de Boudouard (1.3) é a principal reação de redução dos materiais sólidos provenientes da pirólise. Essa reação é endotérmica, o que implica que a temperatura do gás diminui durante esta conversão (FAO, 1986). As reações de gás de água, que ocorrem entre o carbono e o vapor de água (1.4 e 1.5), são endotérmicas e favorecidas por elevadas temperaturas. A reação de metanação (1.6), ou hidrogasificação, dá-se entre o carbono e o hidrogénio. A reação de *water-gas shift* e de *reforming* com vapor (1.7 e 1.8) desempenham, em simultâneo, um papel fundamental na composição final gás de síntese.

As reações de *reforming* com CO_2 (1.9) por norma ocorrem quando é usado dióxido de carbono como agente de gasificação e não é utilizado vapor, mas o CO_2 libertado em algumas das reações apresentadas na Tabela 2 pode também participar em reações de *reforming* com CO_2 . Nas reações de *cracking* térmico (1.10), dá-se a quebra das ligações das moléculas de hidrocarbonetos formando moléculas de menor massa molecular. Estas reações são também responsáveis pela formação e destruição dos alcatrões (Pinto *et al.*, 2014a).

A qualidade do gás produzido e as proporções dos seus componentes elementares dependem das condições de operação (temperatura do processo, pressão no reator de gasificação e utilização ou não de catalisadores) do tipo de combustível utilizado, do tipo de reator e do tipo de agente oxidante usado.

3.1.1 Efeito da temperatura

A temperatura de reação é um dos fatores mais importantes que afetam o desempenho do processo de gasificação, uma vez que as principais reações apresentadas na Tabela 2 são endotérmicas.

Acima dos 750-800°C, a natureza endotérmica das reações gás de água e *reforming* com vapor (1.4, 1.5 e 1.8) resultam no aumento da concentração de H_2 e na diminuição de CH_4 , com um aumento na temperatura. Quando as temperaturas são superiores a 850-900°C, dominam as reações de Boudouard e de *reforming* com vapor, resultando em aumentos na concentração de CO . Temperaturas elevadas também favorecem as reações de *cracking* térmico (1.10) bem como um aumento na produção de gás (Kumar *et al.*, 2009).

Franco *et al.* (2003) estudaram o efeito do aumento da temperatura na gasificação de *E. globulus* e observaram um aumento na concentração de H_2 e um ligeiro decréscimo na concentração de CO. Os hidrocarbonetos apresentaram também um decréscimo à medida que as temperaturas aumentavam, algo que se tornava mais significativo a temperaturas mais elevadas. A concentração de CO_2 teve o seu máximo aos 850°C, mas a sua concentração foi mínima aos 900°C. As variações destes parâmetros influenciam o poder calorífico superior do gás produzido. Com o aumento da temperatura o PCS (poder calorífico superior) do gás diminui devido ao aumento na concentração do H_2 e à diminuição de hidrocarbonetos. Pela mesma razão a produção de gás de síntese foi favorecida com o aumento da temperatura (Franco *et al.*, 2003).

Turn *et al.* (1998) avaliaram o efeito das temperaturas na gasificação de biomassa florestal e observaram um aumento na produção de gás. O teor de H_2 aumentou de 31% para 45%, quando a temperatura aumentou de 750 para 950°C. Os teores de CH_4 e CO mantiveram-se praticamente constantes e a concentração de CO_2 diminuiu.

As temperaturas de gasificação não têm somente influência na produção e composição do gás de síntese. Também a conversão da biomassa a resíduo carbonoso e a produção de alcatrões estão dependentes das diferentes temperaturas usadas. A utilização de temperaturas mais elevadas contribui para uma maior conversão da biomassa a gás de síntese e menor produção de resíduo carbonoso devido ao aparecimento de melhores condições para que ocorram as reações entre o resíduo carbonoso formado na fase da pirólise com o agente de gasificação. Pinto *et al.* (2002) encontraram conversões de cerca de 2% da biomassa a resíduo carbonoso a temperatura de 890°C, ainda que a temperaturas mais baixas esse valor tenha subido para 10%. Rapagnà *et al.*, (2000) obtiveram também menores produções de resíduo carbonoso e alcatrões quando a temperatura de gasificação aumentou de 700 para 820°C.

3.1.2 Agentes de gasificação

Por norma são utilizados como agentes de gasificação, oxigénio, ar ou vapor sendo ainda possível misturas de vapor com ar ou oxigénio.

A utilização de oxigénio puro gera um gás de síntese com elevada produção de hidrogénio e monóxido de carbono, que se traduz num poder calorífico entre 10 a 12 MJ/m³, no entanto, tem desvantagens económicas, devido aos custos de produção de O_2 (Dias, 2008).

A utilização de ar atmosférico como agente oxidante apresenta vantagens a nível económico, no entanto o gás produzido apresenta um baixo poder calorífico (entre 4 e 7 MJ/m³ (Heidenreich e Foscolo, 2015)), devido à presença de azoto na sua constituição (cerca de 78%). A presença de azoto no ar atmosférico, que tem uma ação diluidora no gás produzido, implica que a quantidade de moléculas de oxigénio necessárias para se dar a reação de gasificação seja maior, e deste modo, diminui a eficiência de produção de gás. Como o uso de ar produz um gás de baixo poder calorífico, uma alternativa é a utilização de vapor.

A gasificação com vapor produz um gás de médio poder calorífico (15 - 20 MJ/m³) com maior teor de H₂ e à semelhança da utilização de oxigénio como agente de gasificação, reduz o efeito diluidor do N₂ presente no ar. No entanto a gasificação com vapor é um processo complexo, pois o calor necessário ao processo não é fornecido diretamente pela combustão parcial da biomassa durante o processo de gasificação (Franco, 2003).

O uso de misturas de vapor com oxigénio pode fornecer a energia necessária, tornando o sistema autossuficiente do ponto de vista energético. Gil *et al.* (1997) estudaram a gasificação de biomassa utilizando como agente de gasificação uma mistura de vapor de água e oxigénio e verificaram que o aumento da razão (H₂O + O₂)/biomassa resultava na redução das concentrações de H₂ e CO, uma pequena redução na concentração de CH₄ e hidrocarbonetos mais leves bem como um aumento no teor de CO₂ no gás.

Para além destes, pode ser considerada ainda a utilização de dióxido de carbono como agente de gasificação uma vez que este está já presente na atmosfera de reações de gasificação (Garcia *et al.*, 2001).

Se for considerado, como referência, o poder calorífico do gás natural (cerca de 35MJ/m³), conclui-se que o gás produzido por um processo de gasificação é de baixo ou médio poder calorífico, dependendo em grande medida do agente de gasificação (Dias, 2008).

3.1.3 Tipos de gasificadores

Existem vários tipos de tecnologias de gasificação que se podem classificar como: gasificadores de leito fixo, de leito fluidizado e de leito arrastado. Esta classificação é feita conforme a movimentação das partículas sólidas e da sua interação com o gás de gasificação dentro do gasificador.

Em reatores de leito fixo o combustível encontra-se imóvel sobre uma grelha e os gases fluem através deste a baixa velocidade. Distinguem-se pela forma como o

combustível e o gás interagem, podendo existir várias variantes: sistema de contracorrente, de co-corrente ou de corrente cruzada. Nestes gasificadores existem zonas distintas de reação (secagem, pirólise, gasificação e combustão). Toda a energia térmica da combustão da biomassa é posteriormente utilizada nas restantes etapas (secagem, pirólise e gasificação) (Sousa, 2009).

Em sistemas de contracorrente a alimentação da biomassa é feita pelo topo do reator e o agente de gasificação entra no sistema pela base. É a tecnologia de gasificação mais simples e com menos custos e tem a vantagem da biomassa a alimentar poder conter teores de humidade até cerca de 60% em base de matéria húmida (Sousa, 2009). Contudo este tipo de reator produz elevados teores de alcatrões, visto que os gases libertados durante a etapa da pirólise não são decompostos nas zonas inferiores, saindo pelo topo do reator, sendo necessário um sistema de limpeza de gás mais custoso.

Na base destes reatores está uma grelha onde se deposita o resíduo carbonoso formado durante a pirólise. Este ao entrar em contacto com o oxigénio do agente de gasificação que é introduzido na base do reator participa em reações de oxidação, libertando-se os gases formados (CO_2 e H_2O) que atravessam o reator a uma temperatura de 1000°C e participam nas reações que libertam CO e H_2 a 750°C . A esta temperatura estes gases são utilizados na etapa da pirólise e na de secagem da biomassa, saindo por fim do reator a uma temperatura de 500°C (Ciferno e Marano, 2002).

Nos sistemas de co-corrente a alimentação de biomassa e do agente de gasificação são feitas pelo topo do reator ou, no que diz respeito ao gás de gasificação, pode ser feita pelas laterais do reator, e a saída do gás de síntese faz-se pela base. Ao contrario dos reatores de contracorrente estes sistemas requerem que a biomassa alimentada tenha teores de humidade reduzidos ($<20\%$), mas uma vantagem importante é que conseguem converter a maior parte dos alcatrões formados.

Uma das desvantagens destes reatores é a formação de cerca de 5 a 15% de resíduo carbonoso que não são convertidos a gás de síntese (Ciferno e Marano, 2002). O gás formado percorre o reator reagindo com os produtos sólidos da pirólise a temperaturas entre os 800 a 1200°C , formando CO e H_2 . Na base do reator, o resíduo carbonoso e as cinzas passam pela grelha e são eliminados.

Os sistemas de corrente cruzada são utilizados a altas temperaturas (cerca de 1500°C) e a biomassa é alimentada num fluxo perpendicular ao fluxo do agente de gasificação.

Na Figura 2 estão esquematizados os diferentes tipos de gasificadores de leito fixo com a representação das distintas zonas de reação bem como os locais de alimentação de biomassa e as zonas de entrada e saída do gás.

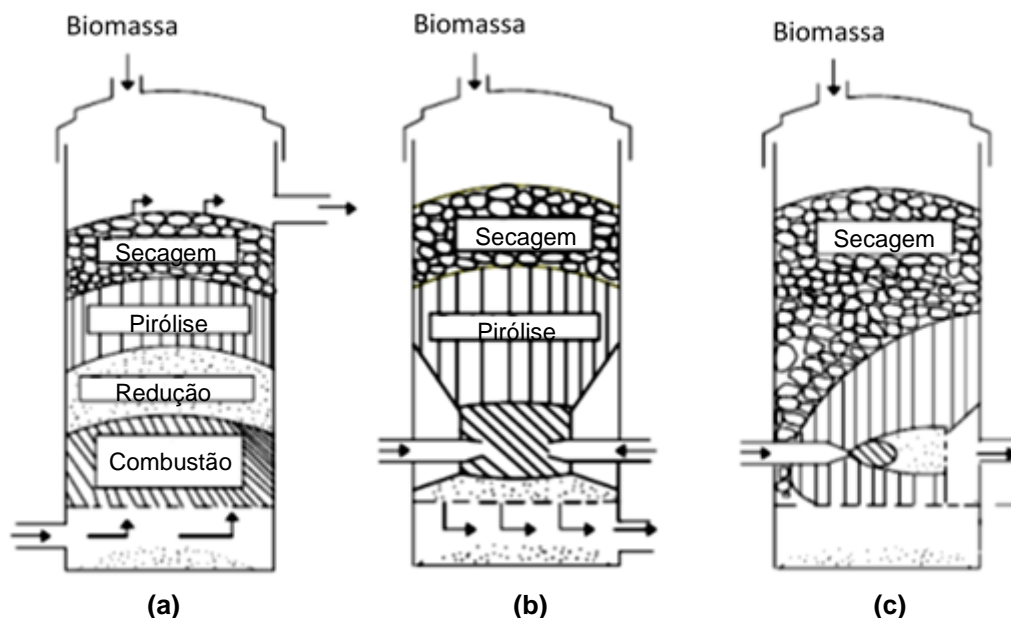


Figura 2 - Esquema de gasificadores de leito fixo em contracorrente (a) em co-corrente (b) e em corrente cruzada (c) (adaptado de Salam *et al.* (2010)).

Em gasificadores de leito fluidizado, a fluidização forma-se fazendo passar um fluido, através de um leito de partículas constituídas geralmente por um material inerte. A capacidade de obtenção de temperaturas homogêneas e uma maior uniformidade na mistura do combustível são características importantes neste tipo de tecnologia.

A fluidização entre as partículas e o gás resulta numa maior transferência de calor e massa entre ambos. Para haver um funcionamento eficaz do sistema em termos de fluidização, homogeneização de partículas e da sua reatividade, a velocidade de injeção do agente oxidante tem que ser superior à velocidade mínima de fluidização.

Ao contrário dos reatores de leito fixo, não existem zonas distintas de reação, sendo que a secagem, pirólise e gasificação ocorrem em simultâneo. O agente de gasificação neste caso entra pela base do reator através de distribuidores cónicos e a entrada da biomassa faz-se por um alimentador localizado na metade inferior do reator. Os reatores de leito fluidizado são caracterizados pelo seu funcionamento a temperaturas mais baixas ($T < 1000^{\circ}\text{C}$), pelas reduzidas emissões de compostos de azoto e enxofre e pela possibilidade de adição de catalisadores (Sousa, 2009). Estes gasificadores permitem a utilização de uma vasta gama de diferentes tipos de combustível com diversas dimensões, devido à excelente mistura gás-sólido bem como

à grande inércia do leito. É também importante salientar que, devido à uniformidade de temperaturas deste gasificador, o risco de se obter uma aglomeração de combustível é reduzido (Pinho, 2011).

Estes gasificadores podem ainda ser divididos em dois tipos: gasificadores de leito fluidizado borbulhante e de leito fluidizado circulante.

Os reatores de leito fluidizado borbulhante são normalmente divididos em três zonas, a *windbox*, a zona do leito e o *freeboard*. A *windbox* é a zona de afunilamento do reator, onde permanece o material do leito quando não é feita a fluidização e por onde é feita a distribuição do gás de gasificação. Na zona do leito é feita a alimentação da biomassa. A fluidização e a conversão da biomassa a gás de síntese dão-se até metade do reator, antes de chegar à zona do *freeboard*, servindo essa zona para a conversão dos hidrocarbonetos gerados durante a gasificação e regulação da temperatura de saída do gás produzido.

Nestes reatores a entrada do gás de gasificação é efetuada em condições que garantam uma velocidade dentro do reator superior à velocidade mínima de fluidização. À medida que o gás atravessa as partículas inertes atinge-se um ponto em que o atrito entre estas partículas e o gás contrabalança o peso da biomassa (Ciferno e Marano, 2002). A esta velocidade de fluidização, as partículas no reator encontram-se num estado semelhante ao de um fluido em movimento.

Sistemas deste tipo tendem a produzir um gás com baixo teor de alcatrões ainda que superior aos gasificadores de leito fixo de co-corrente. Alguns dos produtos das reações de pirólise são arrastados para fora da zona da fluidização, mas são posteriormente convertidos pelas reações de *cracking* térmico na região do *freeboard* (Bridgwater, 1995).

Reatores de leito fluidizado circulante operam a velocidades de fluidização bem mais elevadas para assegurar o arraste da matéria sólida em conjunto com o gás de síntese produzido. Isto permite que o material carbonizado seja reciclado de volta ao leito para uma maior taxa de conversão. O que garante esta recirculação é uma câmara secundária que recupera a biomassa arrastada, promovendo a combustão desse material gerando calor suficiente para a autossustentação térmica do processo.

Os efeitos da maior recirculação, maior tempo de residência da matéria e bom contacto gás-sólido nestes gasificadores conduzem a maior conversão de alcatrões e maior eficiência do processo. A Figura 3 representa os dois tipos de gasificadores de leito fluidizado exibindo as entradas e saídas do gás.

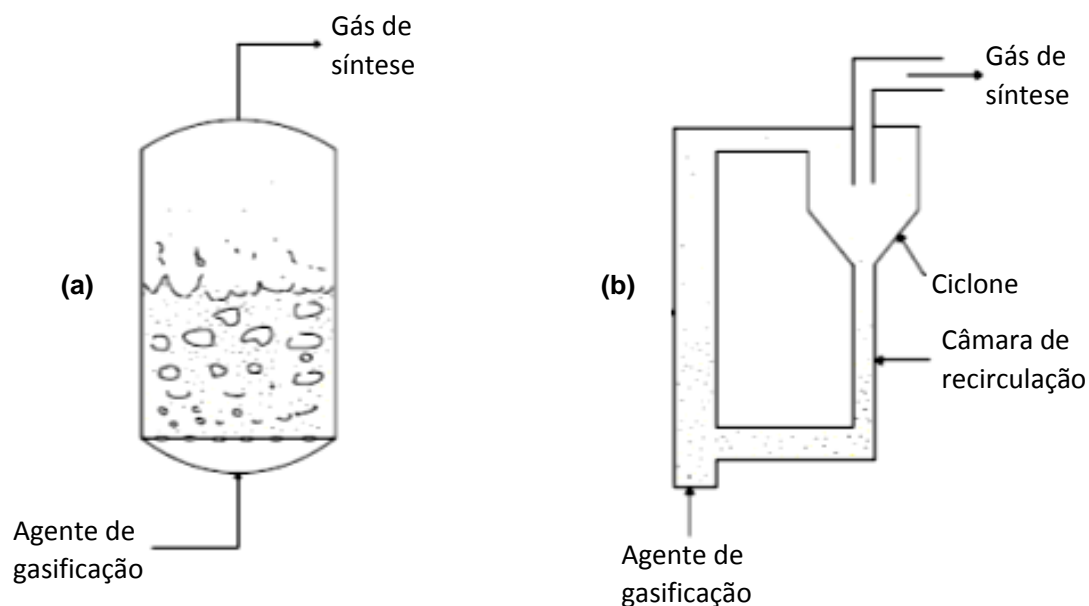


Figura 3 - Esquema de gasificadores de leito fluidizado borbulhante (a) e circulante (b) (adaptado de Salam *et al.* (2010)).

Nos reatores de leito arrastado, também chamados de gasificadores de leito em suspensão, não há a necessidade da presença de um material inerte com função de leito. As partículas de combustível são pulverizadas para o reator com uma granulometria entre os 50 – 100µm (Sousa, 2009) a elevada velocidade o que implica um tempo de residência bastante curto (segundos).

Estes reatores trabalham a pressões e temperaturas elevadas (20 a 70 bar e 1200 a 1500°C) de acordo com o agente de gasificação usado. As elevadas temperaturas produzem um gás de síntese com baixas concentrações de alcatrões e produtos condensáveis, o que permite que em tecnologias deste tipo se assinalem taxas de conversão muito próximas dos 100% (Bridgwater, 1995). Dadas as suas características e ao elevado investimento que requerem, estes gasificadores são, por norma, somente usados para a gasificação a escala industrial de carvão e resíduos de refinarias e não tanto usados para biomassa, apesar de facilmente destruírem o alcatrão formado, devido à necessidade de pulverizar a biomassa, o que nalguns casos acarreta elevados custos de produção para obter partículas de biomassa de reduzida dimensão.

3.1.4 Aplicações do gás

O gás proveniente da gasificação de biomassa pode ser usado de diversas formas. Para a produção de eletricidade ou calor, o gás pode ser usado numa caldeira, num motor ou numa turbina de gás. A vantagem da gasificação é a maior eficiência na

produção elétrica em comparação com a combustão direta da biomassa. Por exemplo, a queima do gás num motor a gás produz cerca de 1kW de eletricidade por kg de madeira e em unidades de cogeração, geralmente, duas vezes mais energia térmica (Altener, 2004).

É importante perceber que as aplicações do gás produzido dependem dos seus componentes. Para além disso, a composição do gás está muito dependente do agente de gasificação e temperatura usada no processo. Como já foi referido anteriormente a utilização de vapor ou oxigénio como agente de gasificação produz um gás de médio poder calorífico, por sua vez a utilização de ar produz um gás de baixo poder calorífico. Esta diferença vai-se refletir também nas aplicações dadas ao gás de gasificação. Devido ao baixo valor calorífico do gás produzido quando é usado ar como agente de gasificação, o seu transporte e armazenamento não são economicamente viáveis. A aplicação mais adequada para um gás deste tipo será a queima em equipamentos perto do próprio gasificador, diminuindo assim as perdas de calor e garantindo uma elevada eficiência desse gás. Quando usado outro agente de gasificação, o gás de síntese apresenta um poder calorífico médio, o que favorece o transporte, armazenamento e utilização em aplicações mais diversificadas (Pinto *et al.*, 2011).

As aplicações do gás de síntese produzido pelo processo de gasificação podem ser as mais diversas:

- Queima em caldeiras e equipamentos de combustão, através dos quais se dá a produção de calor para aquecimento ou secagem, ou produção de eletricidade através da utilização de uma turbina a vapor;
- Queima em turbina de gás para a produção de energia elétrica. Nestas turbinas a energia química do gás é convertida em energia mecânica, através da qual se produz eletricidade;
- Queima em motores de combustão interna, *diesel* ou explosão, para produção de energia elétrica ou mecânica. Podem também ser utilizados em pilhas de combustível para produzir energia elétrica. Estas têm a capacidade de alcançar eficiências energéticas superiores quando comparadas com sistemas de combustão simples ou motores a gás;
- Síntese de diversos produtos químicos, como a síntese do metanol ou síntese de Fischer-Tropsch. O metanol pode ser produzido pela conversão de CO e H₂ presentes no gás de síntese. A síntese de Fischer-Tropsch tem como objetivo a produção de hidrocarbonetos a partir do monóxido de carbono e do hidrogénio presentes no gás, a partir dos quais podem-se obter gasóleos e gasolinas, ceras e óleos de lubrificação (Demirbas, 2009).

A Figura 4 esquematiza todas estas aplicações possíveis do gás de síntese de acordo com o agente de gasificação usado.

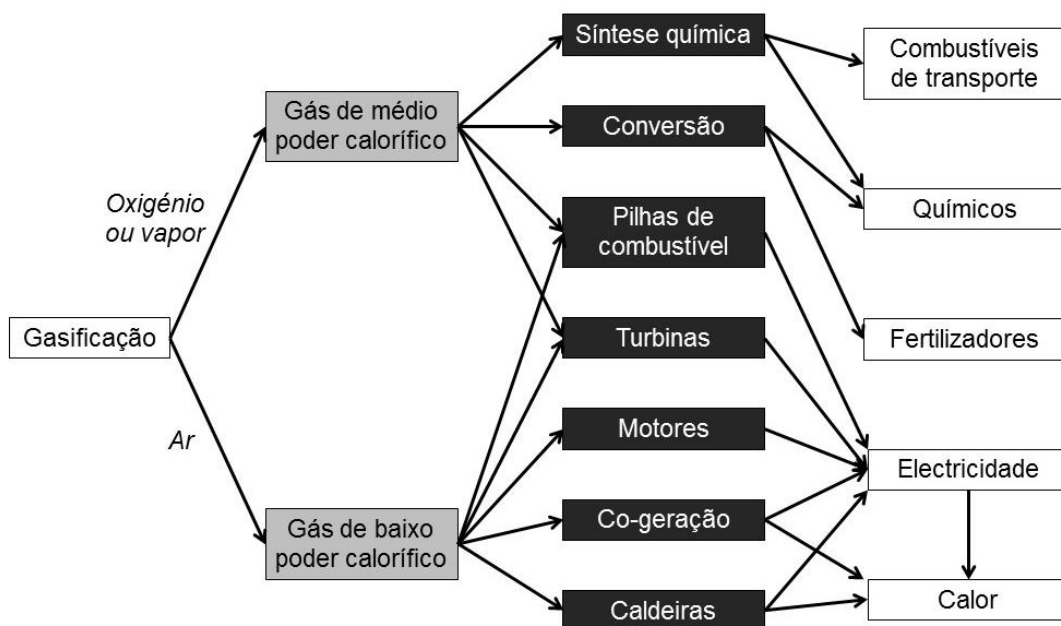


Figura 4 - Esquematização das possíveis aplicações do gás de gasificação (adaptado de Bridgwater (2006)).

3.1.4.1 Compostos contaminantes

A formação de alcatrão está sempre associada ao processo de gasificação. Os alcatrões formados durante o processo são uma mistura complexa de hidrocarbonetos de elevada massa molecular que inclui compostos com um número de anéis aromáticos que pode variar entre 1 e 5, podendo apresentar uma mistura complexa de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e compostos orgânicos contendo oxigénio (Devi *et al.*, 2002). Durante o processo estes compostos condensam à medida que a temperatura é inferior ao seu ponto de orvalho. A condensação destas moléculas provoca entupimentos não só durante a gasificação mas também nos equipamentos de posterior utilização do gás, como motores, filtros e turbinas. Devido a estes inconvenientes a maioria das aplicações do gás de síntese requer um conteúdo de alcatrões muito baixo. Tendo isto em conta, a redução da formação de alcatrão durante a gasificação é bastante importante para um maior aproveitamento da utilização do gás de síntese produzido. A utilização de tecnologias de gasificação apropriadas bem como o uso de catalisadores e de aditivos são, atualmente, os métodos usados para minimizar a produção destes compostos. A utilização de catalisadores na redução de alcatrões durante a gasificação já foi previamente testada por Pinto *et al.* (2007, 2009).

Para além dos alcatrões, podem-se formar outro tipo de compostos contaminantes. Quando são gasificados materiais carbonosos que tenham presentes na sua composição azoto e enxofre, é esperada a formação de NH_3 e H_2S devido às condições redutoras do processo de gasificação. Estes compostos são precursores dos compostos poluentes NO_x e SO_x quando o gás de síntese é queimado para produção de energia, portanto é importante a diminuição dos níveis destes compostos no gás de síntese.

A libertação do enxofre na forma de H_2S para o gás é importante pelo efeito corrosivo e de degradação do equipamento de gasificação e está também relacionada com as aplicações do gás de síntese. Por norma, para além de H_2S também é possível a formação de COS, mas em concentrações muito baixas, geralmente correspondem a menos de 8% do enxofre presente na fase gasosa, enquanto que mais de 90% do enxofre gasoso aparece como H_2S (Pinto *et al.*, 2014b). De um modo geral, as quantidades de enxofre presentes na biomassa são pequenas (<0,5%) e portanto é de esperar que o teor de H_2S no gás de gasificação seja suficientemente baixo para satisfazer as necessidades da maioria das aplicações (Kumar *et al.*, 2009). Contudo em certas utilizações como pilhas de combustível ou para a síntese do metanol até mesmo um nível baixo de enxofre pode ser desvantajoso, devido à possível degradação do equipamento ou à desativação de catalisadores. Um aspeto bastante importante e que tem um impacto decisivo na formação de H_2S e nos seus teores no gás é a atmosfera do processo. A presença de maiores quantidades de oxigénio no sistema implica uma maior concentração de espécies oxidadas de enxofre no gás, enquanto, menores quantidades implicam maior concentração de espécies reduzidas, como o H_2S (Dias, 2008).

O azoto formado durante a gasificação de biomassa apresenta-se principalmente nas formas voláteis de NH_3 e HCN, sendo que a razão considerada para a formação de ambos as formas de azoto é de 9:1. Por norma, a temperaturas entre 800 e 900°C a conversão do NH_3 situa-se entre 47 a 68% e do HCN entre 90 a 98,4% (Grammelis *et al.*, 2011).

O controlo da formação destes compostos pode ser feito através das diferentes variáveis do processo como o tipo de biomassa, agente de gasificação, temperatura e uso de catalisadores. Li e van Heiningen (1994) observaram, durante a gasificação de licor negro, que o aumento da concentração de H_2S durante a gasificação dá-se até aos 650°C, diminuindo a partir de temperaturas superiores. Pinto *et al.* (2012) verificaram que quando usadas misturas de oxigénio com vapor como agente de gasificação a concentração de H_2S é maior do que quando usado ar e vapor. Em relação ao NH_3 , observou-se que sua a concentração era maior quando se usava oxigénio e vapor. Zhou

et al. (2000) estudaram também a libertação de azoto durante a gasificação de biomassa e observaram uma diminuição do teor de NH_3 de mais de 50% quando se deu um aumento de 700 para 900°C na gasificação de serradura e uma diminuição de cerca de 80% na gasificação de *Leucaena* quando a temperatura aumentou de 750 para 900°C.

A utilização do gás de síntese está dependente das quantidades destes elementos contaminantes. As quantidades máximas exigidas para que o gás possa ser usado nas mais diversas aplicações estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características e qualidade exigidas ao gás de síntese nos diferentes tipos de utilização (adaptado de Pinto *et al.*, 2011).

Contaminante	Caldeiras	Motores a Gás	Turbinas	Pilha de Combustível	Síntese Química
Partículas (mg/Nm ³)	1000	<50	<15	<0,1	Quase removidas
Tamanho das partículas (µm)	10	<10	<5	<10	
Enxofre total	72 mg/Nm ³	<80 mg/Nm ³		<1 ppm	<1 ppmv
Cloro total	35 mg/Nm ³	<100 mg/Nm ³		<1 ppm	10 ppbv
NH₃	–	<50 mg/Nm ³		<5000 ppm	1 ppmv
Alcatrão (Ponto de orvalho)	<400°C	<10°C		–	Não condensar abaixo do P.O.
Metais alcalinos		0,24 mg/Nm ³	0,24 mg/Nm ³	<10 ppm	10 ppbv

4 Processos de pré-tratamento

Apesar de a biomassa florestal ser um material combustível limpo, com baixos conteúdos de compostos azotados, nitratos e cinzas, é termicamente instável o que pode levar à condensação de alcatrões nos gasificadores, causando entupimentos. É também um material combustível com baixa densidade energética, com teores de humidade elevados, resultado da sua natureza higroscópica e que a torna mais vulnerável a biodegradação. No que respeita a sua logística, a biomassa é um material difícil de operar, em termos do seu manuseamento, transporte, armazenamento e alimentação nas tecnologias de pré-tratamento ou até mesmo de conversão. Segundo a IEA Bioenergy (2010) qualquer processo de pré-tratamento aplicado deve:

- Converter a biomassa num material homogéneo, com elevada densidade energética e com características melhoradas tanto de transporte e armazenamento como de uso final;
- Lidar com as dificuldades das propriedades da biomassa;
- Permitir a sua desconstrução e torná-la disponível para um uso em larga escala, em determinado tempo e lugar;
- Relacionar-se com a existência de infraestruturas logísticas (carvão, petróleo, gás);
- Permitir a utilização de conversões energéticas tradicionais assim como conversões para outros tipos de combustíveis.

Atualmente os processos de pré-tratamento da biomassa incluem a secagem, a densificação, a pirólise e a torrefação (Chen *et al.*, 2011). A secagem é de todos o tratamento mais convencional, mas, por norma, mesmo após este processo o teor de humidade nunca será inferior a 10% (Prins *et al.*, 2006a) e a possibilidade da biomassa seca voltar a absorver água e continuar vulnerável à biodegradação é elevada. Além disso, a secagem traz poucos benefícios no que diz respeito às melhorias em propriedades como a densidade energética e a facilidade de manuseamento.

Tratando previamente a biomassa através dos processos de densificação e torrefação é possível garantir eficiências no processo de gasificação semelhantes às conseguidas com o uso de combustíveis fósseis como o carvão.

4.1 Densificação

A densificação, ou peletização, consiste na aplicação de uma força mecânica nos resíduos de biomassa, compactando-os num material de dimensões uniformes, ao qual se dá o nome de pellets. Este processo visa também, através da compressão e compactação, a diminuição dos espaços entre e dentro das partículas de biomassa que constituem os pellets (Balatinecz, 1983). Os objetivos deste processo são a obtenção de um material com melhoradas características combustíveis, mais denso energeticamente (por norma ocorre um aumento de 40 – 200 kg/m³ para 600 – 1400 kg/m³) e tamanho e forma uniformizada. Estas melhorias facilitam o armazenamento e manuseamento, reduzem os custos de transporte e reduzir o teor de humidade (Chen *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2014). As principais vantagens do uso de biomassa densificada estão descritas em Balatinecz (1983):

- Taxa de combustão comparável ao carvão;
- Combustão mais uniforme;
- Reduzida emissão de partículas poluentes;
- Maior eficiência no transporte e armazenamento;
- Reduzida possibilidade de combustão espontânea durante o armazenamento;
- Reduzida degradação biológica.

Apesar das vantagens apresentadas, a utilização dos pellets pode não ser a ideal em certas aplicações devido à sua forte afinidade com água, permitindo o ganho em humidade, e durabilidade relativamente fraca, principalmente em pellets produzidos a partir de resíduos agrícolas (Liu *et al.*, 2014).

A qualidade dos pellets é muito influenciada pelo tipo de biomassa usada e pela sua composição química. Durante a peletização, calor é gerado devido ao atrito entre a biomassa e os canais de compressão do moinho do peletizador. Serrano *et al.* (2011) usando imagens termográficas do peletizador mostraram que a temperatura do moinho de compressão era cerca de 90°C. Essa temperatura o amolecimento da lenhina e outros compostos fenólicos presente na biomassa o que favorece a aglomeração do material devido ao seu comportamento termoplástico. Para além da lenhina, que atua como ligante natural das partículas na produção de pellets, a presença dos extrativos criam uma camada limite fraca impedindo as partículas de criarem uma ligação forte entre elas. Assim, biomassa com percentagens de lenhina elevadas e baixas quantidades de extrativos apresentam as melhores características para produção de pellets de qualidade (Castellano *et al.*, 2015).

Das primeiras conclusões que Ruoppolo *et al.* (2012) tiraram da utilização de pellets de pinho no processo de gasificação foi que todos os ensaios realizados usando esse material como combustível correram sem problemas nos mecanismos de manuseamento de medição de matérias-primas e combustível. Além disso, não ocorreram alterações nas taxas de alimentação, nem houve problemas de aglomeração em partes relativamente quentes da linha de alimentação. Estes fatores criam uma maior segurança para a utilização deste tipo de pré-tratamento e material combustível.

Yoon *et al.* (2012) avaliaram o desempenho da gasificação de pellets de casca de arroz. Neste caso a produção de gás mostrou ser superior usando pellets em vez de casca de arroz, sendo que foram obtidos teores superiores de hidrogénio e de monóxido de carbono e teor inferior de dióxido de carbono. Adicionalmente a utilização de pellets permitiu maior estabilidade durante a gasificação no que diz respeito à produção de gás em relação ao tempo de duração do processo uma vez que a densificação do material resultou numa maior densificação energética volúmica e maior uniformidade do combustível.

4.2 Torrefação

A torrefação é um tratamento termoquímico aplicado à biomassa sólida para melhorar as suas propriedades combustíveis. Neste processo a biomassa é submetida a uma atmosfera sem ar ou oxigénio a temperaturas entre 200 a 300°C. É recomendável o processo decorrer abaixo dos 300°C, para impedir a formação de alcatrões (Couhert *et al.*, 2009). Além disso, o processo é caracterizado por taxas de aquecimento relativamente baixas (inferiores a 50°C/min) (Bergman, 2005). A torrefação pode também ser considerada com uma pirólise mais moderada (Tran *et al.*, 2013), visto que as condições do processo são semelhantes.

A torrefação tem como objetivo o enriquecimento em carbono da biomassa, através da remoção de moléculas de oxigénio presentes no material, aumentando a sua densidade energética, e a diminuição do teor de água e de compostos orgânicos de baixa massa molecular melhorando a eficiência da utilização de biomassa nos processos de conversão de energia. Deste processo resulta um produto sólido, a biomassa torrefeita, e gases que incluem dióxido de carbono, monóxido de carbono e pequenas quantidades de metano.

A biomassa torrefeita apresenta propriedades melhoradas em comparação com a biomassa inicial, sendo estas, um reduzido teor de humidade e voláteis, poder calorífico mais elevado e maior densidade energética, baixa razão O/C e H/C e melhoria das propriedades hidrofóbicas, possibilitando maiores períodos de armazenamento e

redução dos custos de transporte e armazenamento (Chen *et al.*, 2014). Também ao nível das paredes celulares ocorrem transformações que provocam mudanças na resistência mecânica da biomassa (Wen *et al.*, 2014). Isto ocorre principalmente devido à decomposição da hemicelulose que é a principal fração afetada no intervalo de temperaturas de torrefação. Os polissacáridos presentes nas paredes celulares formam longas cadeias conhecidas como microfibrilas. Estas são essencialmente um núcleo de celulose cristalina envoltas em hemiceluloses. As hemiceluloses estão ligadas entre si num sistema contínuo de lenhina. Pela decomposição da hemicelulose dá-se a deslocação da orientação das microfibrilas o que influencia as propriedades mecânicas da madeira (Prins *et al.*, 2006b). Esta alteração na resistência mecânica tem expressão na facilidade de fracionamento e moagem do material, uma propriedade que por norma se chama de *grindability*. A alteração na área superficial e aumento da porosidade da biomassa traduz-se em melhorias na eficiência dos processos de conversão energética, pois a área de contacto aumenta, facilitando as reações e transferências de massa (Xue *et al.*, 2014). A Figura 5 mostra um resumo das propriedades da biomassa antes e depois do processo.

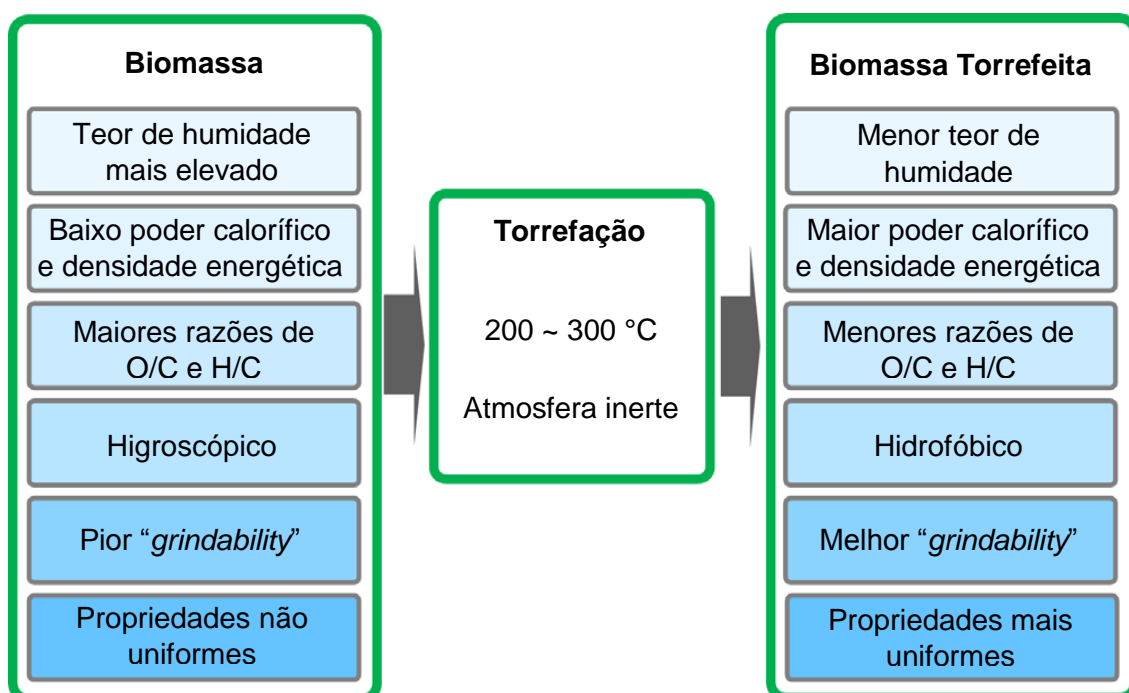


Figura 5 - Esquema da variação das propriedades da biomassa durante a torrefação (adaptado de Chen *et al.* (2015)).

A temperatura e o período de duração a que a biomassa é sujeita durante a torrefação são as condições mais importantes para o sucesso do processo. Como foi dito anteriormente neste processo usam-se temperaturas entre 200 a 300 °C, durante

um período que pode ir de alguns minutos a várias horas. Vários autores estudaram a influência destes dois fatores no processo de torrefação e concluíram que com o aumento da temperatura e/ou período de torrefação observa-se um aumento nas perdas de massa, mas este é compensado pelo aumento do poder calorífico e densificação de energia do material (Pentananunt *et al.*, 1990; Prins *et al.*, 2006b; Tran *et al.*, 2013)

Arias *et al.* (2008) avaliaram o efeito de diferentes temperaturas e tempos de residência na torrefação de eucalipto. Estes autores observaram que à medida que se dava o aumento da temperatura e do tempo de residência, ocorriam decréscimos no teor de humidade e matéria volátil da biomassa. A razão O/C e H/C também sofriam alterações visto que à medida que a torrefação se tornava mais severa ocorreram aumentos na quantidade de carbono (de 49,0 para 63,5%) e decréscimos na quantidade de hidrogénio (de 6,1 para 5,3%) e de oxigénio (de 44,6 para 30,9%).

Li *et al.* (2012) estudaram o efeito da torrefação de serradura em leito fluidizado e observaram que as perdas de massa dão-se principalmente nos primeiros 30 minutos. Isto deve-se à decomposição das hemiceluloses, que ocorre de forma rápida e acaba por norma ao fim desse período. A degradação da celulose e da lenhina ocorre de forma mais lenta o que contribui para a lenta perda de massa após 30 minutos.

A Figura 6 esquematiza o balanço de massas e as perdas energéticas que por norma ocorrem no processo de torrefação. Habitualmente, 70% da massa fica retida na forma sólida, que contém 90% da energia inicial. Os restantes 30% de massa são convertidos em gases de torrefação, contendo 10% da energia da biomassa inicial (Bergman, 2005). Isto revela a considerável densificação energética que é possível obter através deste processo.

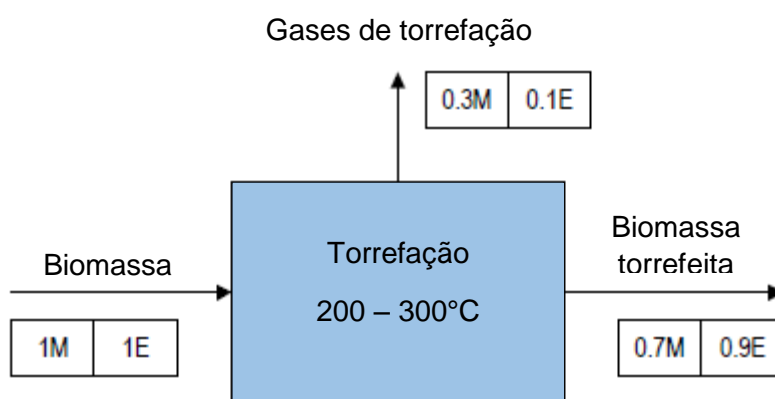


Figura 6 - Balanço de massas e balanço de energia típico da torrefação (adaptado de Bergman (2005)).

O poder calorífico superior tanto da biomassa como de biomassa densificada é baixo quando comparado com combustíveis fósseis. A contribuir para o baixo valor do

PCS estão os compostos voláteis presentes no material. A torrefação causa a desvolatilização destes compostos, o que, como observado na Figura 6, diminui a quantidade mássica do material através da perda de compostos não combustíveis. Isto resulta no aumento da densidade energética e do PCS (Duncan *et al.*, 2013).

Prins *et al.* (2006a) salientaram que a temperatura de gasificação da madeira mostrou-se menos elevada que a de madeira torrefeita devido à elevada razão O/C presente na madeira e ao elevado teor de humidade. Como consequência, a madeira era geralmente sobre-oxidada no reator, o que levou a maiores perdas termodinâmicas. Tendo em conta que maiores eficiências de gasificação podem ser alcançadas utilizando combustíveis com baixa razão O/C, como é o caso do carvão, estes autores consideraram que o processo de torrefação poderia ser uma boa solução para diminuir o teor de humidade e a quantidade de oxigénio presente na biomassa, reduzindo assim as perdas termodinâmicas durante a gasificação.

A temperatura de torrefação tem também influência na gasificação de biomassa torrefeita. Quanto maior for a temperatura utilizada no processo de torrefação menor será a quantidade de hidrogénio presente no gás de síntese. A temperaturas mais elevadas, mais rapidamente diminui a concentração de H_2 . Uma vez que a quantidade de H_2 presente no gás de síntese depende da quantidade de oxigénio e de hidrogénio presentes na biomassa torrefeita, a libertação de H_2O durante o processo de torrefação leva a menores produções de H_2 durante a gasificação (Chen *et al.*, 2011).

Couhert *et al.* (2009) examinaram a produção de gás durante a gasificação com vapor de madeira de faia torrefeita e apontam que a aplicação da torrefação antes da gasificação favorece a produção de H_2 e CO comparativamente com a biomassa não tratada. Tapasvi *et al.* (2015) também afirmam que a torrefação da biomassa tem um efeito positivo na gasificação devido à melhoria da concentração de CO e H_2 em comparação com a madeira não tratada. Isto deve-se ao aumento da concentração de carbono na biomassa torrefeita causado pela desvolatilização a que a madeira é sujeita durante a torrefação e leva à perda de oxigénio.

As diferenças no desempenho da gasificação de biomassa torrefeita e não torrefeita foram comparadas por Xue *et al.*, (2014) num reator de leito fluidizado borbulhante, utilizando ar como agente de gasificação. Estes autores sugerem que temperatura de 800°C e uma razão de equivalência de 0,21 são as condições ótimas para a gasificação de biomassa torrefeita.

Kuo *et al.* (2014) desenvolveram uma análise termodinâmica do desempenho da gasificação de bambu torrefeito a diferentes temperaturas. Estes autores observaram que a produção de gás aumentava entre 15 a 17% em bambu torrefeito a 250°C e entre 30 a 37% na torrefação a 300°C. Isto sugere que, para além do processo de torrefação

estimular uma maior produção de gás, quanto mais elevada for a temperatura de torrefação maior será a produção de gás de síntese.

Strege *et al.* (2011) utilizaram misturas de carvão sub-betuminoso, biomassa torrefeita e biomassa não tratada para estudar o desempenho da gasificação num reator de leito fluidizado, ao qual foi conectado um reator de Fischer-Tropsch. Os resultados indicaram que a temperatura do leito alterou rapidamente e ocorreu aglomeração de material no leito, quando usada uma mistura de carvão e biomassa não tratada ao invés de uma mistura de carvão e biomassa torrefeita. Assim, a utilização de biomassa torrefeita como o combustível para a gasificação mostrou-se eficaz na redução da tendência para a formação de aglomerados.

4.3 Torrefação combinada com densificação

Como está descrito em Bergman (2005) a densidade da biomassa torrefeita varia entre 180 a 300 kg/m³ ou é geralmente 10 a 20% inferior à biomassa inicial, em base seca. Ainda que através do processo de torrefação estas características e outras, como o poder calorífico, sejam melhoradas isto não acontece no caso da densidade energética volúmica da biomassa, que tipicamente apresenta valores de 5 GJ/ m³ (Bergman, 2005).

A combinação dos processos de torrefação e densificação aglomera todas as vantagens de ambos os processos num só material. A junção destes dois processos oferece soluções para inconvenientes como, no que diz respeito aos pellets, a baixa densidade energética volúmica, os ganhos em teor de humidade e a durabilidade dos pellets. No que diz respeito à biomassa torrefeita, as melhorias estão no armazenamento, manuseamento, transporte e facilidade de alimentação em equipamentos e na prevenção da formação de poeiras o que em processos de conversão energética é uma grande vantagem do ponto de vista da manutenção das tecnologias de conversão.

Contudo a produção deste tipo de pellets nem sempre é fácil. Por exemplo Peng *et al.* (2013) encontraram dificuldades em densificar serradura torrefeita nas mesmas condições usadas para densificar o mesmo material não torrefeito. O aumento do teor de água do material mostrou-se uma solução eficaz para a obtenção de pellets de qualidade.

A produção de gás de síntese e alcatrões na gasificação de pellets e de pellets torrefeitos foi estudada por Dudyński *et al.*, (2015) a nível industrial. O gás de síntese produzido a partir dos pellets e dos pellets torrefeitos teve um poder calorífico superior de 5,65 e 6,11 MJ/m³, respetivamente. A inferior qualidade do gás de síntese produzido

a partir de serradura ($PCS = 3,06 \text{ MJ/m}^3$) foi devida ao teor de humidade da biomassa (Dudyński *et al.*, 2015). A gasificação dos pellets de serradura produziu um teor de alcatrões de 2,4 kg/h enquanto os pellets torrefeitos apresentaram uma taxa de produção de alcatrões mais baixa (0,6 kg/h). Isto pode ser explicado pelo facto de que na torrefação ocorre a libertação de alguns compostos orgânicos voláteis de baixa massa molecular o que leva à menor produção de hidrocarbonetos no processo de gasificação (Dudyński *et al.*, 2015).

Sarkar *et al.* (2014) estudaram o efeito da torrefação, densificação e torrefação combinada com densificação de *switchgrass* durante a gasificação. Concluíram que o pré-tratamento que conduziu a melhores resultados foi a torrefação combinada com densificação, sendo que a torrefação conduziu a resultados menos favoráveis. Estes autores observaram que a torrefação combinada com densificação formou um gás com maiores valores de poder calorífico ($PCI = 4,98 \text{ MJ/m}^3$), H_2 e CO (0,030 e 0,63 kg/kg de biomassa) e menores valores de CH_4 (0,07 kg/kg de biomassa).

Na Tabela 4 é apresentado um quadro que resume os resultados obtidos de trabalhos de gasificação realizados utilizando os pré-tratamentos de densificação, torrefação e torrefação combinada com gasificação.

Tabela 4 – Revisão bibliográfica dos trabalhos de gasificação desenvolvidos utilizando os mesmos pré-tratamentos usados neste trabalho.

Referência	Biomassa	Temperatura de gasificação (°C)	Tipo de reator	Agente de gasificação	Pré-tratamento	Efeito do pré-tratamento
Yoon <i>et al.</i> , 2012	Casca de arroz	600 – 650 – 700 – 800 – 850	Leito fixo em co-corrente	Ar	Densificação	- Maior produção de gás; - Maior teor de H ₂ e CO; - Menor teor de CO ₂ .
Prins <i>et al.</i> , 2006a	Madeira de faia	950	Leito circulante	Ar	Torrefação	- Redução das perdas termodinâmicas durante a gasificação.
		1200	Leito arrastado	Oxigénio		
Kuo <i>et al.</i> , 2014	Bambu	900	Leito fixo em co-corrente	Ar e vapor	Torrefação	- Maior produção de gás; - Pequena variação do poder energético do gás por unidade de volume.
Chen <i>et al.</i> , 2011	Serradura	1200	Leito arrastado	Oxigénio	Torrefação	- Maior teor de CO e H ₂ ; - Menor teor de CO ₂ .
Couhert <i>et al.</i> , 2009	Madeira de faia	1400	Leito arrastado	Ar e vapor	Torrefação	- Favorece a produção de H ₂ e CO.
Sarkar <i>et al.</i> , 2014	<i>Switchgrass</i>	700 - 800 - 900	Leito fixo	Ar	Torrefação + densificação	- Maior PCI; - Maior teor de H ₂ e CO; - Menor teor de CH ₄ .
Dudyński <i>et al.</i> , 2015	Serradura	1200	Leito fixo	Ar	Torrefação + densificação	- Maior PCS - Menor teor de alcatrões; - Maior teor de H ₂ e CO; - Menor teor de CH ₄ .

5 Material e métodos

5.1 Material

Para os diversos ensaios experimentais foi utilizada como biomassa cepos de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) fornecidos pela Portucel. Os cepos foram triturados, para redução das dimensões, num moinho de facas (Retsch SM 2000) com um crivo de saída de 6 mm de diâmetro. As estilhas produzidas foram posteriormente usadas na gasificação ou nos diferentes pré-tratamentos antes de se proceder à gasificação.



Figura 7 - Estilhas de cepos de eucalipto fornecidos pela Portucel após moagem para redução de dimensões.

5.2 Torrefação

Os ensaios decorreram num reator de leito fluidizado à escala de bancada de aço inoxidável com 1,5 m de comprimento e 80 mm de diâmetro interno. O tubo estava inserido num forno e a sua temperatura era controlada através de um controlador Proporcional Integral Derivativo (PID) de modo a manter a temperatura de torrefação controlada. A temperatura foi regulada por dois termopares; o primeiro media a temperatura do leito e o segundo a zona imediatamente acima do leito. Como gás (ou agente) de fluidização usou-se o azoto (N_2) sendo, o fluxo controlado por um rotâmetro. A alimentação do azoto foi feita pelo fundo do reator. O rotâmetro, calibrado por um calibrador de fluxo, foi utilizado para controlar a taxa de fluxo volumétrico de azoto.

Em cada ensaio foram usados 500 g da biomassa. A biomassa foi introduzida manualmente pelo topo do reactor quando este estava a uma temperatura de aproximadamente 230°C. Foi usado um fluxo de gás de 6 L/min, fluxo esse que foi

calculado para que se garanta que ocorre fluidização do leito. A biomassa permaneceu dentro do reactor entre 20 a 30 minutos e após esse período, dava-se por terminada a torrefacção. Para garantir um rápido arrefecimento e para que as reacções de torrefacção terminassem de forma a que se minimizasse as perdas de massa, o fluxo de azoto foi aumentado para 12 L/min após o período de torrefacção.



Figura 8 - Aspeto geral das estilhas dos cepos de eucalipto após torrefacção.

5.3 Densificação

Para a realização deste trabalho tiveram de ser produzidas pellets da biomassa dos cepos de *Eucalyptus globulus*. Tanto as aparas da biomassa torrefeita como da biomassa não torrefeita foram usadas para produzir pellets. Os pellets foram produzidos num peletizador, com um tamanho de partículas de, em média, 2 cm e com 6 mm de diâmetro. As pellets de material torrefeito (Figura 9b) apresentaram uma cor mais escura e uma consistência mais frágil que os pellets não torrefeitos (Figura 9a).



Figura 9 - Aspeto geral das estilhas dos cepos de eucalipto após densificação (a) e após torrefacção e densificação (b).

5.4 Gasificação

Os ensaios foram realizados à pressão atmosférica, num gasificador de leito fluidizado borbulhante à escala de bancada existente na Unidade de Bioenergia (UB) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), representado na Figura 10.



Figura 10 - Instalação de gasificação à escala de bancada do LNEG.

O reator, construído em aço refratário com um diâmetro interno de 80 mm e um comprimento global de 1,50 m, estava inserido num forno, com três zonas de aquecimento de controlo independentes. A primeira fornecia calor ao leito, a segunda zona situada imediatamente acima fornecia calor à zona acima do leito e por fim a zona de aquecimento do *freeboard*. Ao contrário das restantes, não existia aquecimento na zona de *windbox* que, no entanto, estava isolada com lã de rocha. O controlo de

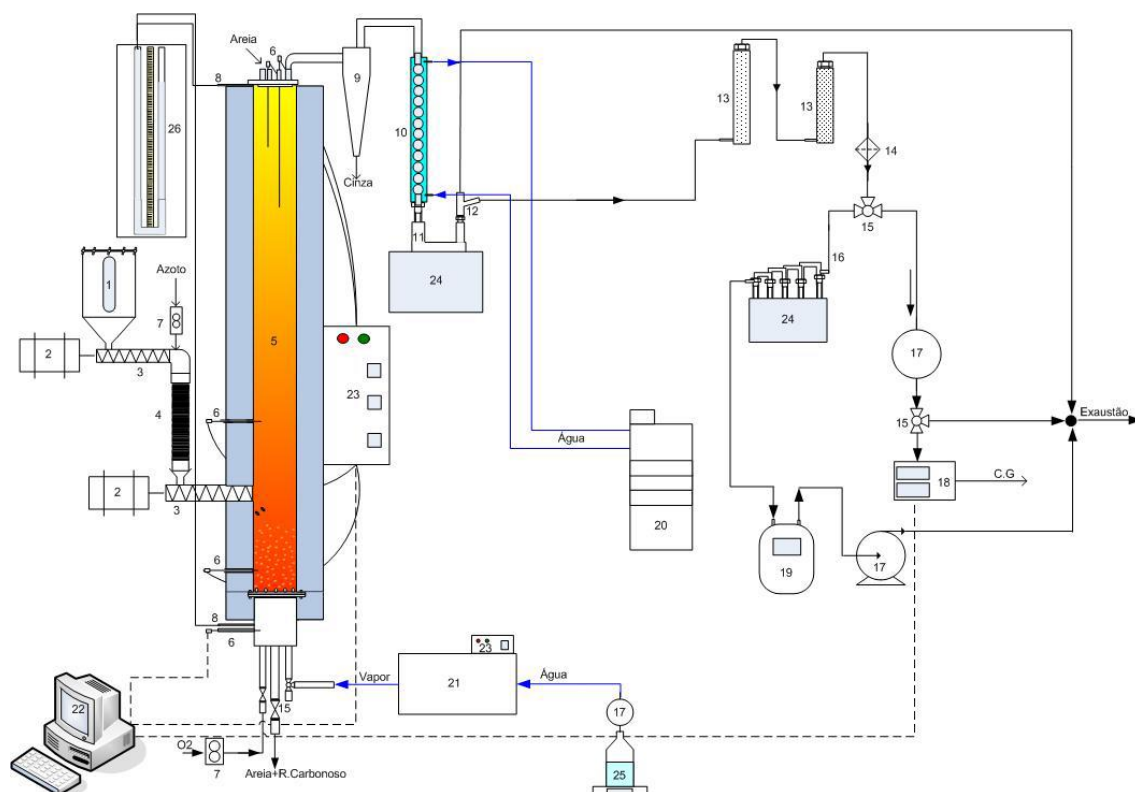
temperatura do forno foi efetuado através de controladores PID, ligados a termopares tipo K. Os termopares utilizados tinham 3mm de espessura e estavam colocados em diversas zonas no interior do reator: na *windbox*, no leito e acima do leito, na zona média e no topo do *freeboard*.

A biomassa entrou no gasificador através de um sistema de alimentação. Essa alimentação foi feita através de um silo com um misturador e um parafuso sem-fim. Antes de cada ensaio foi feita uma calibração da frequência de alimentação para cada tipo de biomassa usada. A biomassa foi encaminhada, por ação da gravidade e com auxílio de um fluxo de azoto (este fluxo também tem o objetivo de não permitir o retorno do gás produzido no reator para o silo), para um alimentador através de uma manga flexível. Este alimentador tinha um parafuso sem-fim e era arrefecido por água à temperatura ambiente, cujo objetivo é evitar reações de pirólise à entrada do reator.

O agente de gasificação/fluidização usado entrou no reator através de um sistema de distribuição. Quando foi usado vapor como agente de gasificação, este foi produzido num gerador de vapor, que consistia num forno elétrico com 1500 W de potência. O vapor entrou no reator, a cerca de 250°C, através de uma válvula, sendo o controlo de temperatura realizado através de um termopar. Para a produção de vapor foi utilizada água milipore alimentada com auxílio de uma bomba de água. O caudal de ar ou oxigénio foi medido por um rotâmetro.

O gás produzido abandonou o reator pelo topo passando, posteriormente, por um ciclone para remoção de partículas de menores dimensões, arrastadas pela corrente gasosa. O ciclone, construído em aço inoxidável, foi isolado com manta cerâmica de 4mm, para evitar condensações de alcatrões e consequentemente entupimentos. Os alcatrões e líquidos condensáveis foram, de seguida, removidos num sistema de arrefecimento constituído por uma curva de vidro e um condensador, arrefecido com água a cerca de 1°C. No condensador ocorria arrefecimento do gás e a recolha dos condensados. O gás foi separado em duas linhas, uma encaminhada para a exaustão, enquanto a outra, após passar por dois frascos com lã de vidro e por um filtro de papel para remoção de partículas seria amostrada, para posterior análise do gás, para determinação da sua composição, nomeadamente H_2 , CO, CO_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos (C_nH_m), H_2S e NH_3 .

A Figura 11 apresenta um esquema global da instalação de gasificação utilizada, à escala de bancada.



1 – Silo	10 – Condensador	19 – Contador de gás
2 – Motores	11 – Frasco c/ 2 tubuladuras	20 – Frigorífico
3 – Alimentador sem-fim	12 – Ligação em Y	21 – Gerador de vapor
4 – Manga flexível	13 – Frascos c/ Lã de Vidro	22 – Computador
5 – Gasificador	14 – Filtro de Papel	23 – Controlos de Temp.
6 – Termopares	15 – Válvulas	24 – Banho de Gelo
7 – Rotâmetros	16 – Borbulhadores	25 – Água + Balança
8 – Tomadas de pressão	17 – Bombas	26 – Medidor de Pressão
9 – Ciclone	18 – Analisador CO/CO ₂	

Figura 11 - Representação esquemática da instalação de gasificação.

5.4.1 Procedimento experimental dos ensaios de gasificação

Avaliaram-se os efeitos dos três pré-tratamentos (densificação, torrefação e torrefação + densificação) no processo de gasificação de cepos de *E. globulus* de acordo com diferentes condições experimentais. Os vários ensaios de gasificação decorreram sob a influência de quatro diferentes temperaturas (750°C, 800°C, 850°C e 890°C) e misturas de agentes de gasificação (ar, ar + vapor e O₂ + vapor). Os caudais de alimentação de vapor e de biomassa, em todos os ensaios foram ambos de 5g/min. A razão de equivalência usada em todos os ensaios foi de 0,2.

O aquecimento do reator iniciou-se após a introdução do leito, cerca de 1000 g de areia SP45. O processo de aquecimento efetuou-se com a entrada de ar suficiente para fluidizar o leito. Quando se atingiu a temperatura do ensaio, o caudal de ar foi substituído pelo agente de gasificação selecionado.

No alimentador foram introduzidos cerca de 600g de biomassa, para garantir que a alimentação foi feita de forma constante. Na Tabela 5 apresentam-se as condições dos ensaios de gasificação.

Tabela 5 - Condições gerais dos ensaios de gasificação.

Variável	
Tipo de pré-tratamento	Sem tratamento – Pellet. – Torref. – Torref. + Pellet
Temperatura do reator (°C)	750 – 800 – 850 – 890
Agente de gasificação	Oxigénio + vapor
Razão de equivalência	0,2
Caudal de alimentação de biomassa	5 g/min
Caudal de alimentação de vapor	5 g/min
Dimensões das partículas	1250 – 2000 µm

Durante o ensaio, foi feita a medição dos teores de CO e CO₂ através de um analisador. Estes valores são apenas indicativos mas fornecem informação importante relativa a como decorre o ensaio, permitindo identificar possíveis entradas de ar atmosférico, problemas com a alimentação, entre outros. No final de cada ensaio e após o arrefecimento do reator com um fluxo de azoto, procedeu-se à quantificação das partículas presentes no ciclone bem como a quantificação do resíduo carbonoso presente no leito.

5.4.2 Técnica analítica

Do processo de gasificação resultaram três frações: uma fração gasosa, uma fração líquida (condensados) e uma fração sólida (partículas recolhidas no ciclone e resíduo carbonoso retido no leito).

O gás produzido, após passagem pelo sistema de limpeza e pelo analisador de CO/CO₂, foi recolhido num saco de amostragem e posteriormente analisado por

cromatografia gasosa. A análise compreendeu as quantificações, em percentagem, de CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos gasosos (C_nH_m).

A análise das espécies de enxofre no gás (em ppmv) foi feita de acordo com o método 11 do E.P.A., utilizado para a determinação de sulfureto de hidrogénio (H₂S) em correntes gasosas em refinarias de petróleo, em que o sulfureto fica retido numa solução de absorção ácida de CdSO₄ e é posteriormente analisada por iodometria.

A análise das espécies de azoto retidas no gás e nos condensados (em ppmv) foi feita de acordo com o método 027 do E.P.A., em que o amoníaco fica retido numa solução de absorção ácida de H₂SO₄ e é posteriormente analisado por potenciometria com o elétrodo de iões.

A análise dos alcatrões presentes no gás (em g/m³) foi feita com isopropanol pelo método CEN/TS 15439.

6 Resultados e discussão

6.1 Composição dos cepos

A fim de determinar o potencial energético dos cepos como combustível para a gasificação, foi avaliado o poder calorífico e foram realizadas as análises imediata, elementar e de matéria mineral. Essas avaliações encontram-se resumidas na Tabela 5. Os cepos de eucalipto apresentaram valores de composição elementar (C = 49,9%; H = 5,8%; N = 0,2%; S = 0,03%; Cl = 0,06%) semelhantes aos valores apresentados por Gominho *et al.* (2012), que avaliou as propriedades combustíveis de cepos de eucalipto provenientes de diferentes povoamentos florestais (Tabela 1). De acordo com Turn *et al.* (1998) a composição típica de combustíveis de madeira é aproximadamente 48% de carbono, 6% de hidrogénio, 45% de oxigénio e contém quantidades vestigiais de azoto, enxofre e elementos minerais. Os valores obtidos para os cepos usados neste trabalho aproximam-se bastante dos referidos por esses autores e também são semelhantes aos apresentados noutros trabalhos desenvolvidos usando madeira de eucalipto (Chen *et al.*, 2014; Abelha *et al.*, 2013) e biomassa de diversas espécies florestais (Reed e Das 1988) (Tabela 1).

Tabela 6 - Composição dos cepos de *Eucalyptus globulus*.

Análise elementar (% ssc ^a)		Matéria Mineral (% m/m base seca)	
C	49,9		
H	5,8	Al	0,075
N	0,2	Ca	0,219
S	0,03	Fe	0,036
Cl	0,06	K	0,076
Análise imediata (% m)		Na	0,037
Cinzas	1,5	Si	0,243
Humidade	24,1	Mg	0,048
PCS (MJ/kg ssc ^a)	22,3	P	0,037

^a ssc – seco e sem cinzas

Para uma biomassa poder ser usada em processos de conversão energética é importante apresentar um conteúdo de cinzas pequeno uma vez que as cinzas afetam a eficiência do processo devido a fenómenos de corrosão e incrustações nos equipamentos. Tal como apresentado na Tabela 5, o teor de cinzas apresentou um valor

reduzido (1,5%) contudo, comparando com trabalhos realizados usando madeira de eucalipto, os valores do teor de cinzas nos cepos são ligeiramente mais elevados (Senelwa e Sims, 1999; Franco *et al.*, 2003). Isto poderá ser devido à proximidade dos cepos ao solo, onde estão presentes grandes quantidades de material inorgânico e mineral. Tendo em conta a influência das cinzas e restante material inorgânico na manutenção dos equipamentos de gasificação, o conteúdo reduzido deste agente é uma vantagem em relação a outros tipos de biomassa, como por exemplo a própria casca do eucalipto que tem um teor de cinzas ainda maior (Senelwa e Sims, 1999). No entanto tendo em conta que os cepos se encontram próximo do solo, que é fonte de material inorgânico, torna-se importante uma recolha cuidadosa dos cepos evitando-se uma maior contaminação com partículas minerais.

Relativamente ao poder calorífico superior (PCS), a biomassa estudada apresentou um valor de 22,3 MJ/kg, valor um pouco superior a trabalhos feitos com madeira de *E. globulus*, como por exemplo, Senelwa e Sims (1999) que obtiveram 19,7 MJ/kg e Lemenih e Bekele (2004) que alcançaram valores entre 18,8 e 19,3 MJ/kg.

6.2 Composição do gás obtido por gasificação

6.2.1 Efeito das temperaturas

A temperatura de gasificação é uma das variáveis que tem maior influência na gasificação uma vez que altera a velocidade das reações (Tabela 2) do processo. Na Figura 12 estão representadas as diferentes composições do gás de síntese obtido na gasificação dos cepos de eucalipto não tratados num intervalo de temperaturas entre 750 e 890°C, usando como agente de gasificação uma mistura de oxigénio e vapor.

A concentração de hidrogénio aumenta de 16,9 para 34,5%. A concentração, tanto de monóxido de carbono como de dióxido de carbono diminuíram com o aumento da temperatura. O CO apresentou um decréscimo um pouco acentuado de 23,9 para 15,9% entre 750 e 800°C, observando-se a partir daí uma pequena diminuição resultando numa concentração de 14,5% a 890°C. O CO₂ apresentou um valor elevado durante todo o processo, ainda assim, deu-se uma diminuição da sua concentração de 48,9 para 41,5%. No geral os hidrocarbonetos presentes no gás produzido mantiveram uma tendência constante. A concentração de metano sofreu um pequeno aumento de 6,9 para 8,1%. As concentrações dos restantes hidrocarbonetos foram reunidas em C_nH_m devido à sua menor concentração. Estas espécies de hidrocarbonetos, entre 750

e 890°C, sofreram uma diminuição de 3,2 para 1,3%. Estes resultados são idênticos aos obtidos na gasificação de madeira de eucalipto num trabalho desenvolvido por Franco *et al.* (2003), ainda que, no caso destes autores, as concentrações de espécies gasosas obtidas tenham sido um pouco maiores, algo que poderá ser devido à utilização de vapor como agente de oxidação.

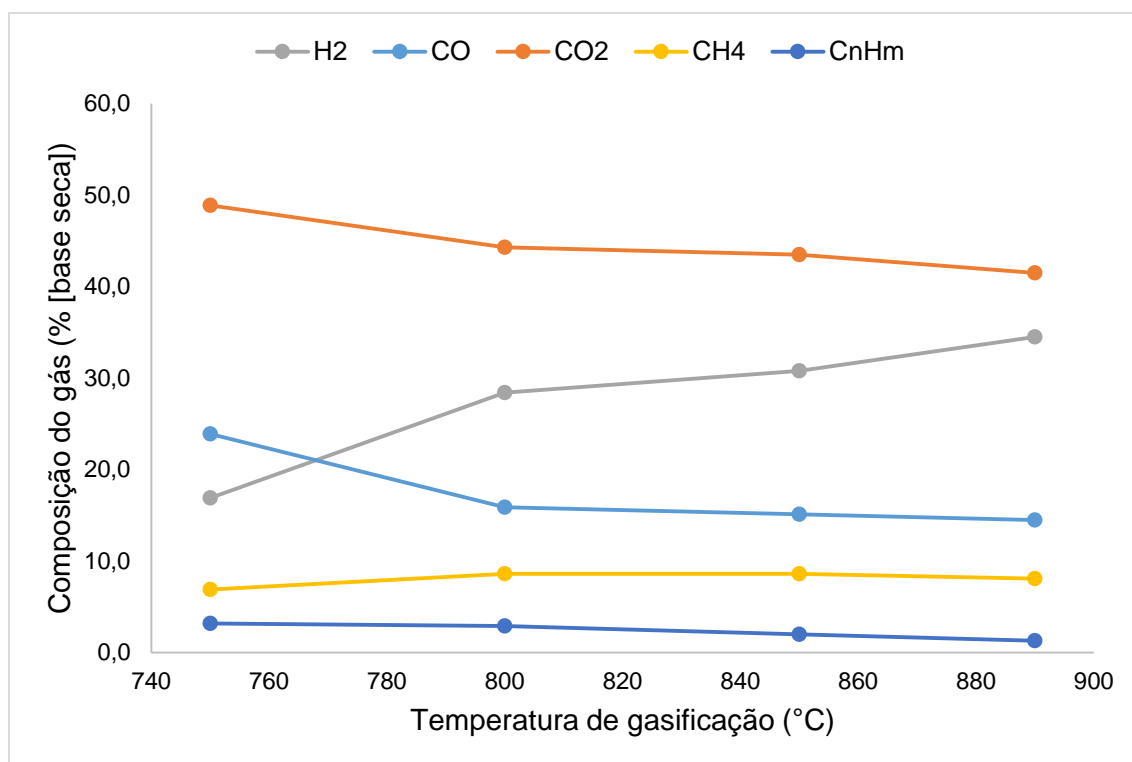


Figura 12 - Composição do gás de síntese a diferentes temperaturas de gasificação dos cepos de eucalipto.

As tendências observadas nas diferentes espécies gasosas são idênticas a outros trabalhos de gasificação de biomassa em leito fluidizado de autores como Lv *et al.* (2004). De acordo com o princípio de *Le Chatelier*, a existência de temperaturas elevadas irá favorecer os reagentes em reações exotérmicas e em reações endotérmicas favorecer os produtos da reação (Lv *et al.*, 2004). Assim sendo, o aumento da concentração de hidrogénio é consequência das reações endotérmicas de *reforming* com vapor (1.8) estimuladas pelo aumento da temperatura de gasificação.

As interações entre as várias reações e as temperaturas de gasificação são descritas por Franco *et al.* (2003), González *et al.* (2008) e Pinto *et al.* (2002). A reação de *water-gas shift* (1.7) foi a que teve provavelmente um papel mais importante para as diferentes composições do gás de síntese produzido neste trabalho. Acima de 700°C a utilização de vapor como agente de gasificação favorece a reação de *water-gas shift* levando a um aumento da concentração de hidrogénio e um decréscimo na

concentração de monóxido de carbono (Franco *et al.*, 2003) algo que se pode observar nos resultados obtidos. A presença de vapor no processo influencia também a ocorrência das reações de gás de água (1.3 e 1.4), reações essas que também contribuem para o aumento da concentração de hidrogénio no gás de síntese. O dióxido de carbono formado nessa reação irá posteriormente ser consumido pela reação de Boudouard (1.3) (Pinto *et al.*, 2002), o que pode explicar o decréscimo da concentração de CO₂. A elevada concentração de CO₂, principalmente a temperaturas mais baixas, pode ser devida à utilização de O₂ puro como agente de gasificação, o que pode favorecer as reações de combustão (1.1 e 1.2).

O aumento de CH₄ até aos 800°C poderá ser explicado pela reação de metanação (1.6). Acima dessa temperatura é notória uma ligeira diminuição da concentração de metano, o que poderá ser devido à ocorrência da reação de *reforming* com vapor. No trabalho desenvolvido por González *et al.* (2008) foi observada a influência que a reação de *reforming* com vapor apresenta em relação à formação de metano. No caso apresentado por estes autores, a baixas temperaturas, esta reação parece favorecer os reagentes formando CH₄. Isto pode ser comprovado com os resultados aqui apresentados uma vez que entre 750 e 800°C é possível observar um aumento da concentração de CH₄ e uma diminuição da concentração de CO.

Também a concentração das restantes espécies gasosas de hidrocarbonetos (C_nH_m) sofreram um decréscimo a temperaturas mais elevadas, o que pode ser justificado pela ocorrência das reações de *reforming* com vapor (1.8) e de *cracking* de hidrocarbonetos (1.10). Turn *et al.* (1998) também observaram este decréscimo sugerindo que este se deve ao surgimento de condições mais favoráveis à ocorrência das reações de *reforming* com vapor (1.8) e de *cracking* térmico (1.10), algo que também é apontado por Rapagnà *et al.* (2000).

6.3 Efeito dos pré-tratamentos na composição do gás de síntese obtido por gasificação

6.3.1 Densificação

Os resultados apresentados na Figura 13 mostram que, comparando com os cepos que não sofreram nenhum pré-tratamento, a temperatura de gasificação tem uma influência semelhante na composição do gás de síntese, à exceção do teor de CO₂.

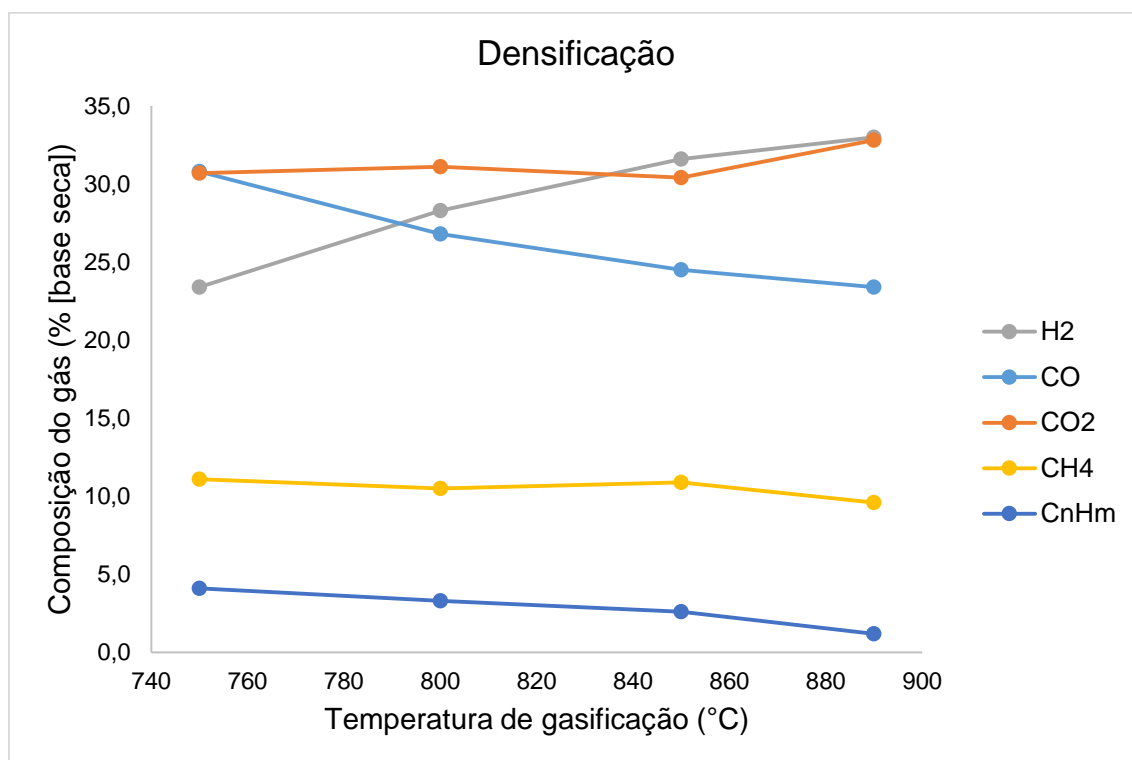


Figura 13 - Composição do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos pellets dos cepos de eucalipto.

Entre as temperaturas de gasificação usadas neste trabalho, o teor de hidrogénio aumenta de 23,4 para 33,0%, enquanto o teor de monóxido de carbono decresce de 30,8 para 23,4%. Os teores de metano e dos restantes hidrocarbonetos, apesar de apresentarem concentrações superiores à biomassa inicial, sofreram também decréscimos de 11,1 para 9,6%, no caso do CH₄ e de 4,1 para 1,2% no caso dos C_nH_m. O teor de CO₂ apresentou um valor elevado durante todo o processo, ainda assim, deu-se uma diminuição da sua concentração de 48,9 para 41,5%. Este aumento das concentrações das principais espécies gasosas pode dever-se a uma das propriedades dos pellets que é a sua maior densidade energética obtida através do processo de

densificação. Comparando com a biomassa inicial, obtiveram-se maiores concentrações de H_2 , CO , CH_4 e C_nH_m e menor concentração de CO_2 . Resultados idênticos foram obtidos por Yoon *et al.* (2012) na gasificação de casca de arroz e pellets de casca de arroz que observaram um aumento do teor de H_2 , CO e uma diminuição de CO_2 quando utilizados pellets como combustível.

6.3.2 Torrefação

A aplicação deste pré-tratamento teve como consequências a diminuição do teor de humidade e da razão O/C da biomassa dos cepos, o que comparando com as duas situações anteriores, levou a maiores concentrações na produção de monóxido de carbono e de hidrogénio e uma menor produção de dióxido de carbono, como mostra a Figura 14.

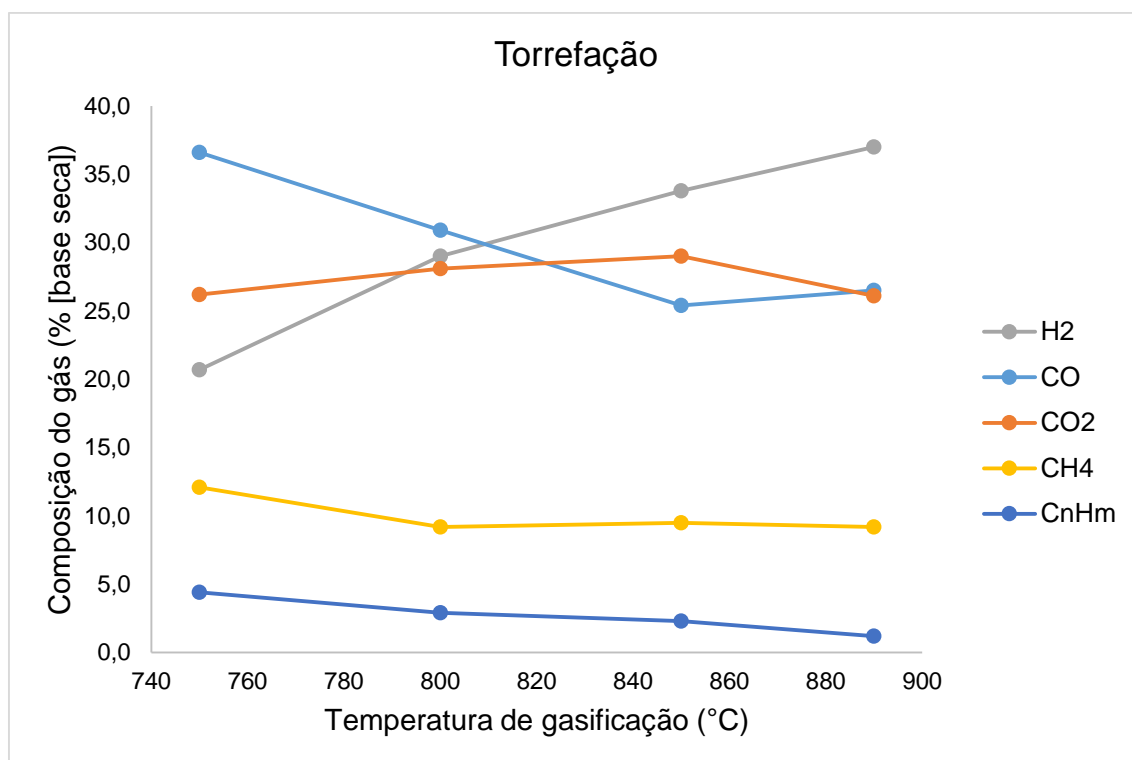


Figura 14 - Composição do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação da biomassa torrefeita dos cepos de eucalipto.

Neste caso, o teor de hidrogénio aumenta de 20,7 para 37,0% com o aumento da temperatura de gasificação e o teor de monóxido de carbono decresce de 36,6 para 26,5%. A maior produção destas espécies gasosas em comparação com os casos anteriores é principalmente devido ao aumento da concentração mássica de carbono na

biomassa torrefeita devido à desvolatilização dos compostos orgânicos de baixa massa molecular e à diminuição do teor de humidade o que resulta na perda de moléculas de oxigénio. É importante também a ocorrência das reações de combustão parcial do resíduo carbonoso, de Boudouard e de gás de água que ocorrem com o carbono em estado sólido ajudando na produção de CO e H₂ (Tapasvi *et al.*, 2015).

Os resultados obtidos estão em concordância com a bibliografia apresentada. Couhert *et al.* (2009) obtiveram produções de CO e H₂ de 7% e 20% superiores às obtidas com a biomassa não tratada e a produção de CO₂ não apresentou alterações significativas em relação à biomassa não tratada. Tapasvi *et al.* (2015) apresentam também maiores teores de CO e H₂ em comparação com madeira não tratada, devido ao maior teor de carbono.

Chen *et al.* (2011) também verificaram que, comparando com biomassa não tratada, a torrefação permitiu obter teores mais elevados de CO e H₂ e menor teor de CO₂. Ainda assim a gasificação de biomassa torrefeita a temperaturas superiores resultou em teores de H₂ inferiores aos obtidos a 250°C uma vez que a libertação de H₂O durante a torrefação levou à perda de hidrogénio. Estes autores puderam afirmar que no seu trabalho a utilização de biomassa torrefeita a 250°C concede melhores resultados na gasificação, ainda que diferentes temperaturas de torrefação apresentem alterações não muito significativas na composição geral do gás de síntese.

Os teores de CH₄ e C_nH_m obtidos, não diferem muito dos obtidos com a biomassa não tratada nem com os pellets. Como já foi visto anteriormente o metano é convertido em CO e H₂ pelas reações de *reforming* com vapor e *cracking* térmico. Mas sendo o CH₄ a espécie de hidrocarbonetos termicamente mais estável, a conversão do CH₄ nos restantes elementos vai ser mais demorada. Contudo a semelhança na concentração do CH₄ na biomassa torrefeita e não torrefeita parece indicar que a cinética das reações na fase gasosa é semelhante (Couhert *et al.*, 2009).

6.3.3 Torrefação combinada com densificação

Os resultados apresentados na Figura 15 mostram mais uma vez que o aumento da temperatura de gasificação conduziu ao aumento da concentração de H₂ e diminuição da concentração de CO, CO₂, CH₄ e C_nH_m. Também se observam melhorias no desempenho do processo de gasificação havendo maiores produções de H₂ e CO, em comparação com os tratamentos anteriores.

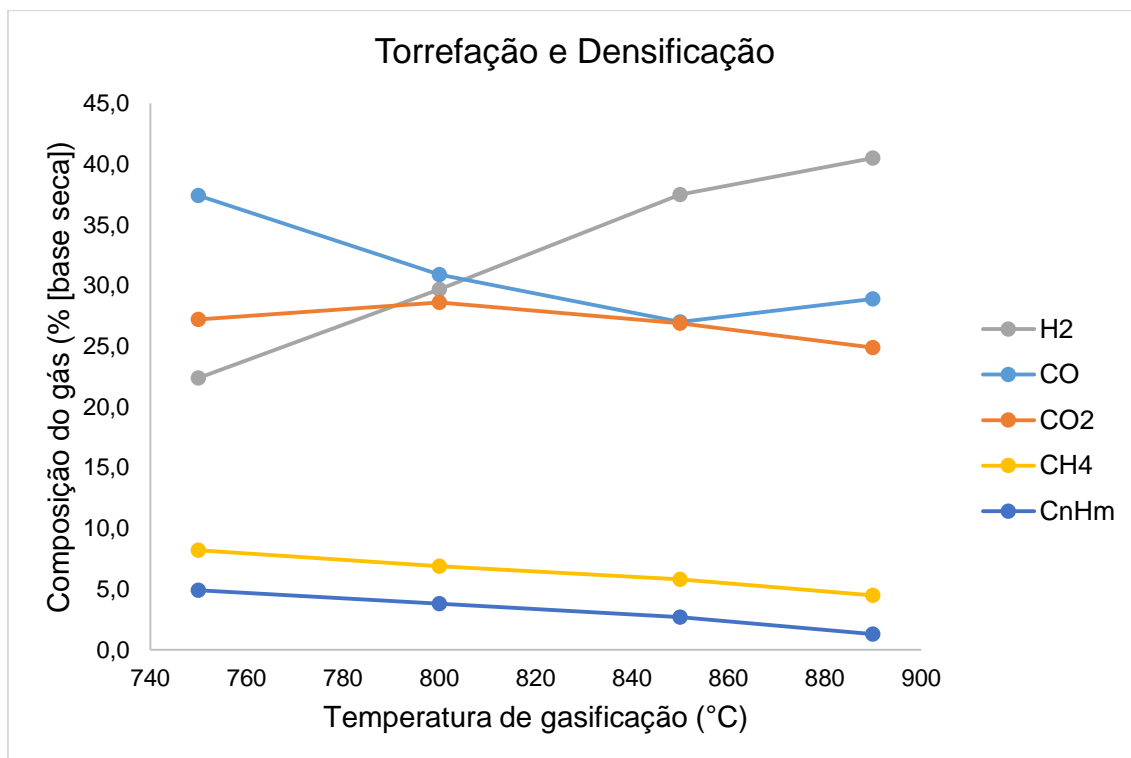


Figura 15 - Composição do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos pellets torrefeitos dos cepos de eucalipto.

No geral a torrefação combinada com densificação conduziu a maior formação de hidrogénio e de monóxido de carbono do que os restantes tratamentos e menor formação de metano. De entre todos os pré-tratamentos a torrefação combinada com densificação apresentou, entre todos os ensaios realizados, maior valor de produção de H₂ (40,5% a 890°C) e de CO (37,7% a 750°C) e menor valor de produção de CO₂ (24,9% a 890°C) e de CH₄ (4,5% a 890°C). Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Sarkar *et al.* (2014) que apresentam também maiores produções de H₂ e CO e menor produção de CH₄ aquando a utilização da torrefação combinada com densificação ao invés dos restantes pré-tratamentos. Ainda assim estes autores obtiveram aumentos na concentração de CO em todos os tratamentos quando a temperatura de gasificação aumentava, algo que não se verificou no presente trabalho. Também Dudyński *et al.* (2015) verificaram melhorias na composição do gás produzido quando usaram o tratamento combinado de torrefação com densificação. Estes autores obtiveram maior produção de H₂ quando usaram pellets de serradura torrefeita (10,3 kg/kg) em comparação com a biomassa não tratada (3,9 kg/kg) e com a biomassa densificada (7,8 kg/kg).

De notar que tanto no processo de torrefação como no processo combinado de torrefação e densificação a partir de 850°C assinala-se um aumento na concentração

de monóxido de carbono. Como foi referido anteriormente, a essa temperatura há um domínio das reações de Boudouard e de *reforming* com vapor, o que leva a um aumento no teor de CO e diminuição de CO₂ (Kumar *et al.*, 2009; Franco *et al.*, 2003).

6.4 Produção de gás e PCS

A produção de gás, definida como o volume de gás produzido por grama de biomassa seca e sem cinzas, está representada na Figura 16. Em todos os casos apresentados a produção de gás aumentou com o aumento da temperatura de gasificação. Entre 750 e 890°C, a produção de gás da biomassa dos cepos não tratados aumentou de 0,77 para 1,27 L/g, valores muito semelhantes aos obtidos por Franco *et al.* (2003) para madeira de eucalipto.

O aumento da produção de gás com o aumento da temperatura poderá estar relacionado com a criação de melhores condições para que ocorram as reações entre o resíduo carbonizado e o agente de gasificação, algo que também é indicado por Herguido *et al.* (1992) que afirmam que o aumento da produção de gás com o aumento da temperatura deve-se essencialmente a três fatores: em primeiro lugar à maior produção de gás na fase de desvolatilização do processo de gasificação (pirólise), que ocorre mais rapidamente a temperaturas elevadas, em segundo lugar às reações endotérmicas de gasificação do resíduo carbonoso formado na fase anterior e por último devido às reações de *reforming* e *cracking* térmico dos hidrocarbonetos e alcatrões que também são mais eficazes a temperaturas elevadas. Turn *et al.* (1998) que no seu trabalho avaliaram a gasificação entre 750 e 950°C afirmam que o aumento da produção de gás pode ser atribuído ao aumento das reações com dióxido de carbono e vapor favorecidas pelas temperaturas mais elevadas.

No caso dos pellets a produção de gás aumentou de 1,02 para 1,20 L/g, nos cepos tratados com o processo de torrefacção o aumento foi de 0,90 para 1,16 L/g e nos pellets torrefeitos o aumento deu-se entre 1,042 e 1,325 L/g.

Como é visível na Figura 16 a biomassa tratada pelo processo de torrefacção apresentou uma tendencia muito semelhante aos pellets, estando so seus resultados ligeiramente abaixo das restantes situações apresentadas (sem pré-tratamento e torrefacção combinada com densificação), algo que é contraditório com os resultados obtidos por Kuo *et al.* (2014) que observaram que, em comparação com biomassa não torrefeita, a produção de gás aumentava entre 15 a 17% em bambu torrefeito a 250°C e entre 30 a 37% na torrefacção a 300°C.

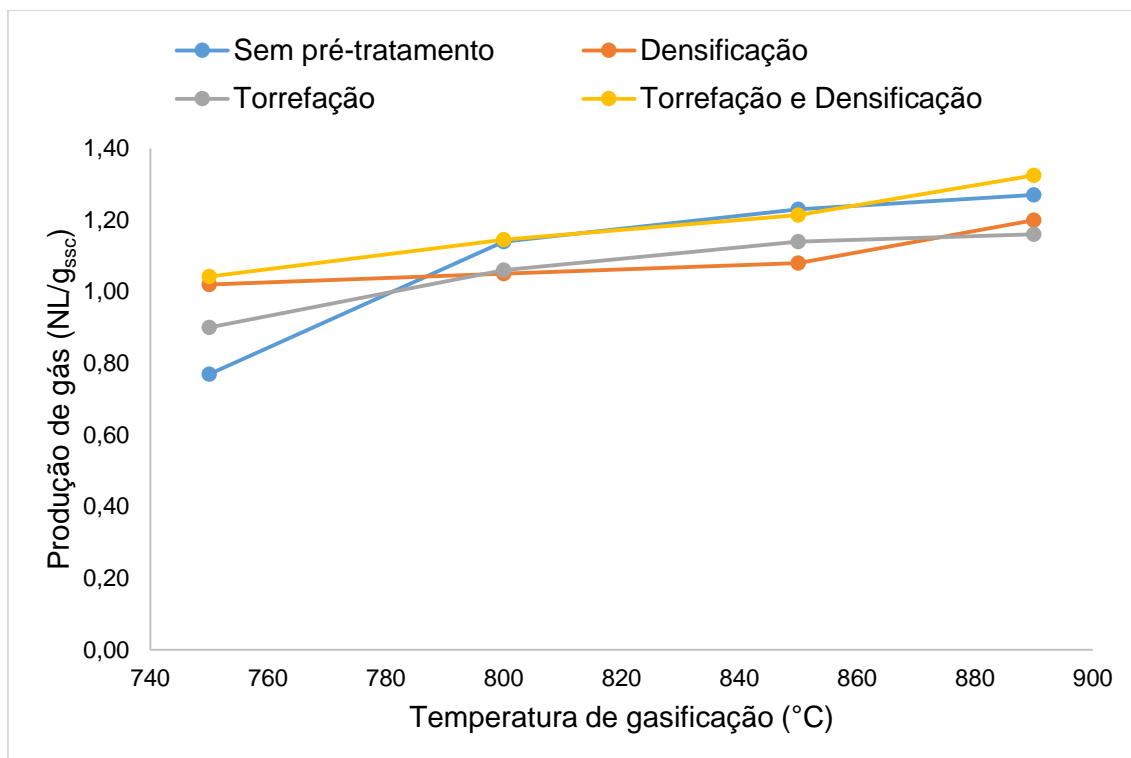


Figura 16 - Produção de gás a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.

Relativamente ao caso da torrefação combinada com densificação, mostrou ser o pré-tratamento que obteve maior produção de gás a todas as temperaturas, apesar de comparando com a biomassa não tratada as diferenças não serem muito notórias.

Ainda que os quatro casos estudados apresentem tendencias semelhantes, foi possível observar a seguinte ordem para a produção de gás:

- Entre 750 a 800°C – torref + pellets > pellets > sem pré-tratamento > torrefacção
- Entre 850 a 900°C – torref + pellets > sem pré-tratamento > pellets > torrefacção

O poder calorífico superior (PCS) é definido como a energia máxima que se liberta na combustão completa de uma unidade de combustível, numa bomba calorimétrica, admitindo-se a recuperação de calor dos condensados produzidos na combustão. Na Figura 17 estão apresentados os valores obtidos do PCS do gás de síntese. Os valores do PCS foram calculados através da seguinte fórmula:

$$PCS_{\text{gás}} \text{ (kJ/NL)} = y_{\text{CO}} \times 12625 + y_{\text{H}_2} \times 12750 + y_{\text{CH}_4} \times 39710 + y_{\text{C}_n\text{H}_m} \times 62930$$

em que, y_{CO} , y_{H_2} , etc. representam as frações molares da espécie gasosa respetiva (CO, H₂, etc.).

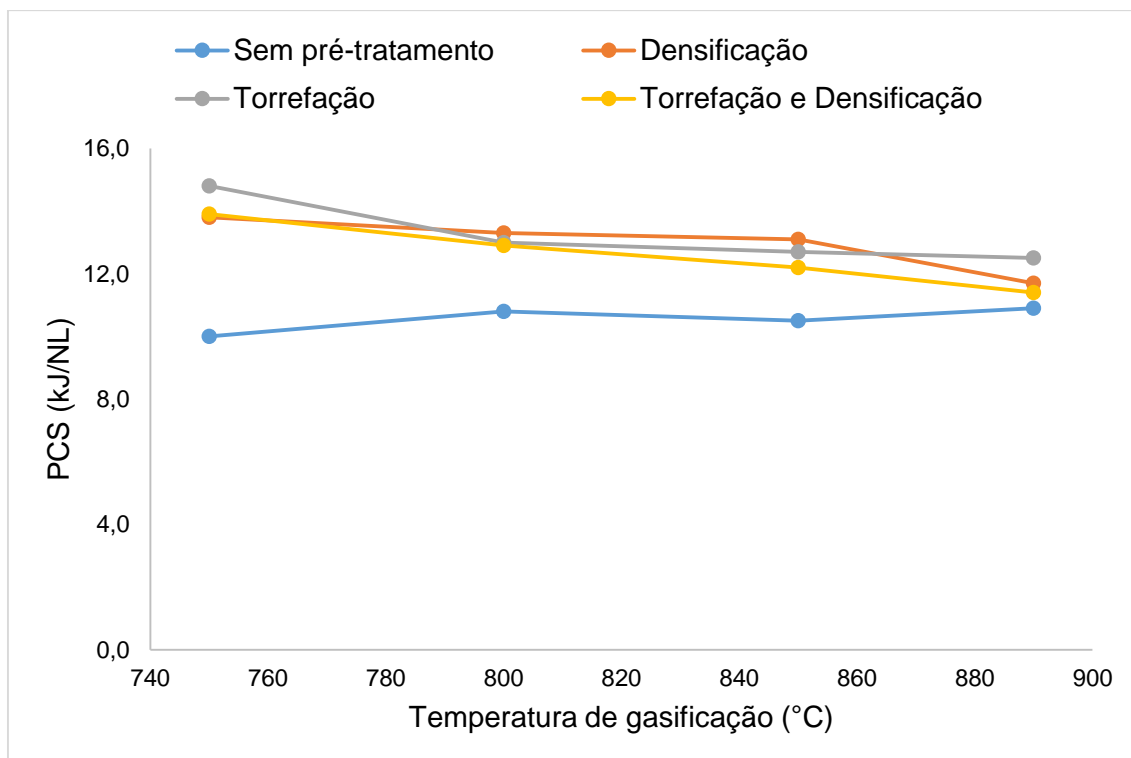


Figura 17 - PCS do gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.

O PCS do gás obtido nos diferentes pré-tratamentos mantém-se, regra geral constante, sendo notório uma pequena diminuição com o aumento da temperatura em todas as biomassas, exceto na biomassa dos cepos que não tiveram tratamento prévio. Entre 750 e 890°C, o PCS dos pellets decresceu de 13,8 para 11,7 kJ/L, nos cepos tratados com o processo de torrefação o decréscimo foi de 14,8 para 12,5 kJ/L e nos pellets torrefeitos o decréscimo foi entre 13,9 e 11,4 kJ/L. A biomassa dos cepos sem pré-tratamento, ao contrário do que sucede com os outros casos, não apresentou grande variação, como é visível no gráfico da Figura 17. É também possível observar que às temperaturas mais elevadas, o PCS de todos os pré-tratamentos tende a atingir um valor semelhante.

A diminuição observada nos três diferentes pré-tratamentos com o aumento da temperatura pode ser atribuída ao facto de que a temperaturas elevadas o gás de síntese produzido possuir menores concentrações de CH_4 e restantes hidrocarbonetos, que são moléculas com elevada contribuição para o poder calorífico. A menor produção de hidrocarbonetos na gasificação das biomassas que sofreram os diferentes pré-tratamentos pode ser devida à menor presença de voláteis, resultado da desvolatilização inicial ocorrida nos processos de pré-tratamento, provocada pelas diferenças de temperatura. Por outro lado, apesar da concentração de H_2 ter aumentado,

esse aumento mostra-se insuficiente para que o valor de PCS aumente, tendo em conta a fórmula apresentada anteriormente.

No caso dos cepos sem pré-tratamento os resultados obtidos sugerem que não ocorra grande alteração nos valores do PCS de acordo com o aumento da temperatura. As concentrações de hidrocarbonetos neste caso, tendo em conta que não foi aplicado qualquer pré-tratamento à biomassa, não sofreram grandes alterações que seriam provocadas pela desvolatilização ocorrida nos pré-tratamentos. Os resultados obtidos parecem sugerir que as concentrações dos hidrocarbonetos foram compensadas pelas concentrações de CO e H₂, mantendo um valor de PCS relativamente constante a todas as temperaturas do ensaio.

Estas tendências apresentadas pelo PCS de acordo com as concentrações das espécies gasosas produzidas foram também explicadas por González *et al.* (2008) referindo que entre 700 – 750°C o decréscimo observado no PCS dá-se uma vez que, de acordo com o aumento da temperatura de gasificação, o gás produzido tenha apresentado concentrações inferiores de CH₄ e maiores concentrações de H₂, esta associação, bem como com as restantes espécies gasosas, não se revelou suficiente para haver um aumento no valor do PCS. A partir dos 750°C estes autores observaram que a combinação das concentrações de CH₄ e de H₂ levaram ao aumento do PCS. Pinto *et al.* (2002) referem também que o aumento da temperatura reflete-se num aumento da produção de gás e num decréscimo do PCS do gás produzido, devido à diminuição do conteúdo de hidrocarbonetos. Herguido *et al.* (1992) afirmam que a relação entre o aumento da produção de gás e a diminuição do PCS faz com que a quantidade de energia presente no gás por quilograma de biomassa aumente com o aumento da temperatura de gasificação.

Apesar da proximidade das curvas, no caso do PCS, os pré-tratamentos podem ser dispostos pela seguinte ordem: torrefação > densificação > torrefação combinada com densificação > cepos sem pré-tratamento. Sarkar *et al.* (2014) sugerem uma ordem diferente para valores de poder calorífico inferior (PCI)¹: torrefação combinada com densificação > densificação > cepos sem pré-tratamento > torrefação. A razão pela qual a torrefação parece apresentar maiores valores de PCS é devida à maior concentração de metano proveniente da gasificação dos cepos torrefeitos. De todos os casos apresentados a torrefação foi o pré-tratamento que apresentou no geral maiores valores

¹ PCI representa a energia calorífica (considerada normalmente útil) que se liberta da combustão de uma unidade de volume de gás, em condições normais. Ao contrário do PCS não inclui o calor de condensação do vapor de água que se gera durante a combustão.

de CH₄, o que, em associação com as concentrações das restantes espécies gasosas produzidas, concede um valor de PCS mais elevado.

Kuo *et al.* (2014) que comparam a gasificação de bambu e bambu torrefeito afirmam que em ambos os casos os valores do PCS são muito semelhantes ainda que o material torrefeito estimule uma maior produção de gás. Estes autores afirmam também que quando considerados ambos os fatores (PCS e produção de gás) o valor energético do gás de síntese produzido na gasificação de biomassa torrefeita aumenta.

6.5 Teor de alcatrões presentes no gás de síntese

O efeito dos pré-tratamentos na produção de alcatrões durante a gasificação está representado no gráfico da Figura 18. Como esperado o aumento da temperatura de gasificação contribuiu para o decréscimo no teor de alcatrões no gás de síntese produzido.

O teor de alcatrões presente na biomassa dos cepos sem pré-tratamento apresentou um aumento de 13,1 para 15,6 g/m³ entre os 750 e os 800°C, observando-se a partir desse ponto uma diminuição, resultando aos 890°C numa concentração de alcatrões de 6,6 g/m³. Este decréscimo mais acentuado a partir dos 800°C deve acontecer devido às reações de *reforming* com vapor e *cracking* térmico que são favorecidas a temperaturas mais elevadas. A ocorrência destas reações para além de ter uma forte influência na redução do teor de alcatrões, devido à quebra das ligações das moléculas de hidrocarbonetos, favorece também a produção de hidrogénio.

Vários autores observaram também decréscimos no teor de alcatrões a temperaturas elevadas. Narvaez *et al.* (1996) observaram uma redução de cerca de 74% na concentração de alcatrões quando se dá um aumento na temperatura de gasificação dos 700 para 800°C (19 g/m³ para 5 g/m³). Outro método para diminuir consideravelmente os teores de alcatrões, no caso de gasificadores de leito fluidizado, seria aumentar a temperatura do *freeboard*. Neste caso um aumento de 100°C produziu um decréscimo de 6 para 2 g/m³ (Narváez *et al.*, 1996). Rapagnà *et al.* (2000) observaram que o teor de alcatrões teve uma redução de cerca de 90% quando a temperatura aumentou de 700 para 820°C utilizando olivina como material do leito. Sun *et al.* (2009) conduziram um trabalho experimental no qual estudaram o efeito da entrada de ar secundária na quantidade de alcatrão e gás de síntese produzidos na gasificação de casca de arroz. Estes autores concluíram que as quantidades de alcatrão obtidas são sobretudo devidas à temperatura de gasificação, tendo decrescido quando a temperatura utilizada é mais elevada.

Relativamente aos pellets, entre 750 e 890°C, a produção de alcatrões apresentou-se mais baixa que nos cepos sem pré-tratamento, uma vez que o teor de alcatrões decresceu de 13,6 para 6,1 g/m³. Isto pode ser devido ao aumento de temperatura a que a biomassa foi sujeita aquando a produção dos pellets. Devido à temperatura presente na produção dos pellets (cerca de 90°C) poderá ocorrer, ainda que de forma mais leve, fenómenos de desvolatilização durante o processo o que poderá diminuir a presença de hidrocarbonetos na biomassa, e por conseguinte menor teor de alcatrões durante a gasificação. Para além da temperatura, outro factor que pode intervir na menor produção de alcatrões durante a gasificação é a porosidade das partículas. Como foi referido na revisão bibliográfica, uma das características dos pellets que é a sua menor porosidade em comparação com o material inicial, devido à compressão e compactação a que a biomassa é sujeita. Esta característica possibilita às espécies de alcatrões permanecerem mais tempo no interior dos pellets o que faz com a quebra das moléculas de alcatrões se dê dentro da partícula e que estes sejam convertidos em gases (Herguido *et al.*, 1992).

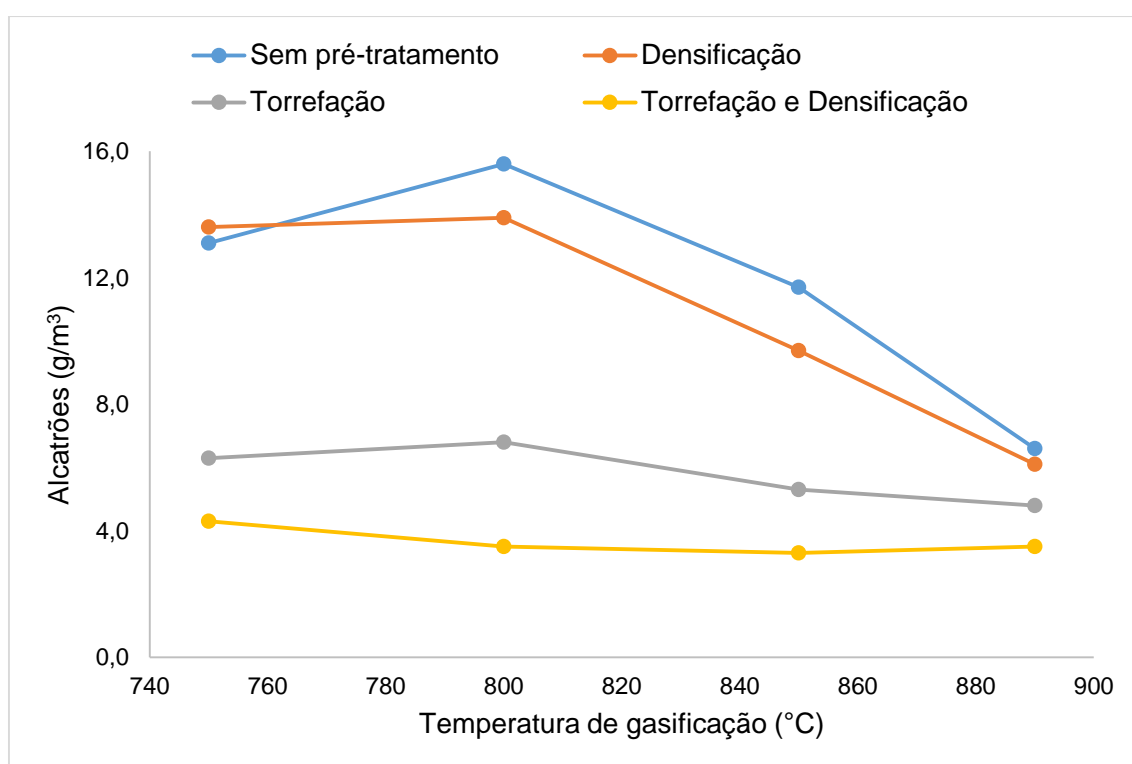


Figura 18 – Teor de alcatrões presentes no gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.

Em relação à biomassa tratada pelo processo de torrefação, em ambos os casos (cepos torrefeitos e pellets torrefeitos) está presente a grande influencia que este pré-

tratamento tem no desempenho da gasificação, visto que o teor de alcatrões mostrou-se bastante mais baixo que nos dois casos anteriores. Nestas duas situações, a produção de alcatrões apresentou uma pequena variação à medida que a temperatura de gasificação foi aumentada. Nos cepos torrefeitos o decréscimo foi de 6,3 para 4,8 g/m³ e nos pellets torrefeitos foi de 4,3 e 3,5 g/m³. Esta diferença entre as biomassas que sofreram torrefação e as restantes pode ser causada pelas modificações sofridas durante o processo de torrefação. A torrefação é essencialmente uma pirólise moderada que provoca a desvolatilização da biomassa e a remoção de compostos orgânicos de baixa massa molecular levando à menor produção de compostos voláteis durante a gasificação.

Em relação à biomassa tratada pelo processo de torrefação combinada com densificação, mostrou ser o pré-tratamento que menos teor de alcatrões apresentou a todas as temperaturas de gasificação. Dudyński *et al.* (2015) exibiram resultados semelhantes na gasificação a nível industrial de pellets e pellets torrefeitos de serradura, mostrando que com pellets de biomassa torrefeita foi alcançada menor produção de alcatrões. Neste caso a produção de alcatrões na gasificação de serradura foi de 2,9 kg/h, na gasificação de pellets foi de 2,4 kg/h e nos pellets torrefeitos mostrou-se cerca de um terço mais baixa que o teor de alcatrões na biomassa inicial, apresentando um valor de 0,6 kg/h.

6.6 Teor de H₂S e NH₃ presentes no gás de síntese

Devido às condições redutoras do processo, a presença de N e S na biomassa dos cepos, embora pequena, levou à formação de H₂S e NH₃ no gás de síntese. A formação tanto de HCN como de COS pode também ocorrer, mas em concentrações muito mais baixas. Portanto, foram somente analisados os teores de H₂S e NH₃ no gás produzido. Esses teores são apresentados nas Figuras 19 e 20. Em ambos os casos é possível observar o aumento dos teores dos compostos de acordo com o aumento da temperatura de gasificação, em todos os pré-tratamentos estudados.

Entre 750 e 890°C, o teor de NH₃ na biomassa sem pré-tratamento aumentou de 575 para 622 ppmv, cerca de 8%, nos pellets aumentou de 16%, na biomassa torrefeita o aumento foi de cerca de 28% enquanto que na biomassa tratada pelo processo combinado de torrefação e densificação o aumento foi de aumentou de 36%. No caso do teor de H₂S os aumentos deram-se de 23 para 28 ppmv na biomassa sem pré-tratamento, o que corresponde a um aumento de cerca de 22%, nos pellets este aumento foi de 27%, na biomassa torrefeita este aumento foi de 48% e por fim nos caso dos pellets torrefeitos o aumento foi de 60%. Estes resultados mostram que o efeito do

aumento da temperatura foi mais pronunciado na biomassa prétratada, sobretudo para o tratamento combinado de torrefação e densificação. Nos dois casos (Figuras 19 e 20), foi possível obter a seguinte ordem quer para a libertação de NH_3 , quer de H_2S : torrefação + pellets > torrefação > pellets > sem pré-tratamento.

O aumento da temperatura de gasificação favoreceu o processo de gasificação e a liberação de compostos de azoto e enxofre, o que poderá ser a razão pela qual os teores de NH_3 e H_2S tenham aumentado com o aumento da temperatura de gasificação. No geral os resultados apresentados contrariam a bibliografia consultada. Os resultados exibidos por Zhou *et al.* (2000) referem que o teor de NH_3 diminui com o aumento da temperatura de gasificação e no caso de Li e van Heiningen (1994), o teor de H_2S , diminuía a temperaturas superiores a 650°C .

Para além da temperatura, outro factor que tem forte influência na formação destes compostos é a composição da biomassa. Quando o combustível usado apresenta na sua composição baixas quantidades de azoto, o aumento da temperatura de gasificação pode aumentar a reatividade do processo, criando condições para que se liberte mais NH_3 da matriz sólida do combustível, algo que poderá explicar o aumento do teor de NH_3 de acordo com o aumento da temperatura de gasificação. Quando o material usado apresenta elevadas quantidades de azoto, é possível que ocorra o contrário, com o aumento da temperatura de gasificação, a produção de NH_3 decresce, pois a destruição de NH_3 é uma reação endotérmica e como tal termodinamicamente favorecida pelo aumento da temperatura.

Olhando agora para os pré-tratamentos estudados, os resultados mostram que a torrefação favoreceu a libertação de ambos os compostos durante a gasificação. Tendo em conta, mais uma vez, que um dos fatores que mais tem influência na libertação destes compostos é a sua presença quantitativa na composição da biomassa é possível que a torrefação tenha favorecido o aumento da biomassa em azoto e enxofre. Esta possibilidade foi comprovada nos trabalhos de autores como Chen *et al.* (2011), Hilten *et al.* (2013) e Daniyanto *et al.* (2015) que demonstraram o aumento destes elementos na composição da biomassa usada após o processo de torrefação. Assim, de acordo com essa análise, se poderá explicar o aumento da formação de H_2S e NH_3 no gás de síntese da biomassa tratada pelo processo de torrefação e torrefação combinada com densificação.

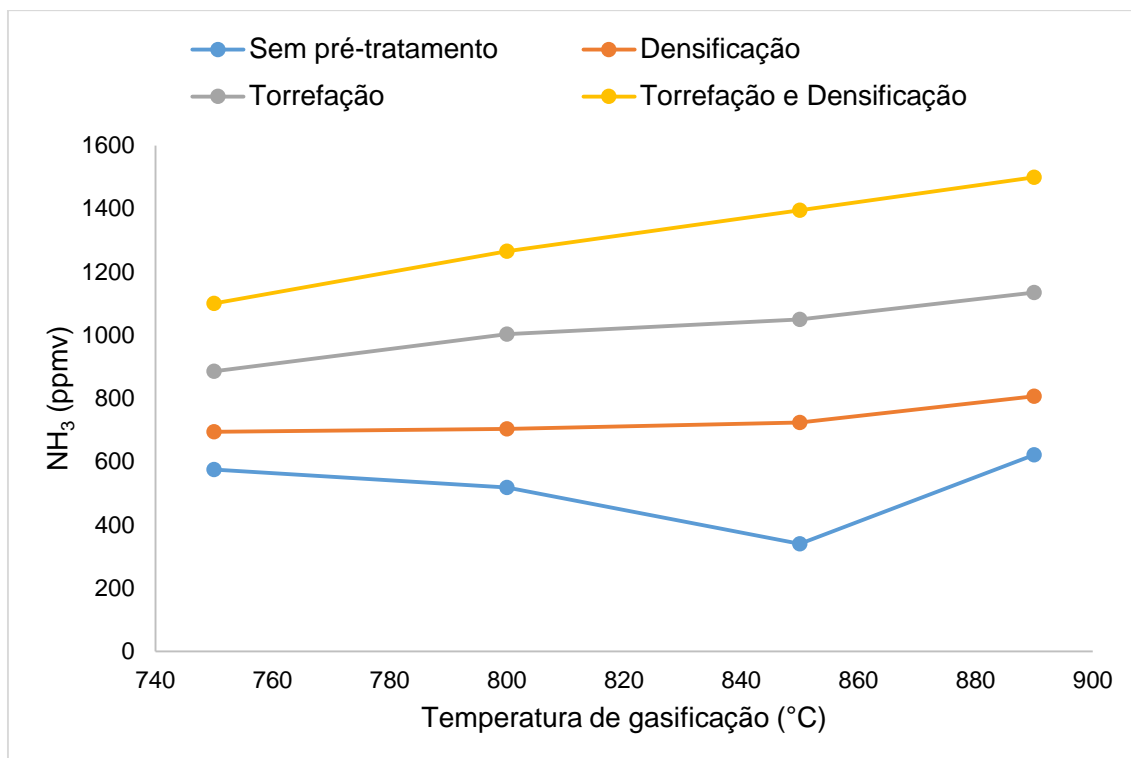


Figura 19 – Teor de NH_3 presente no gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.

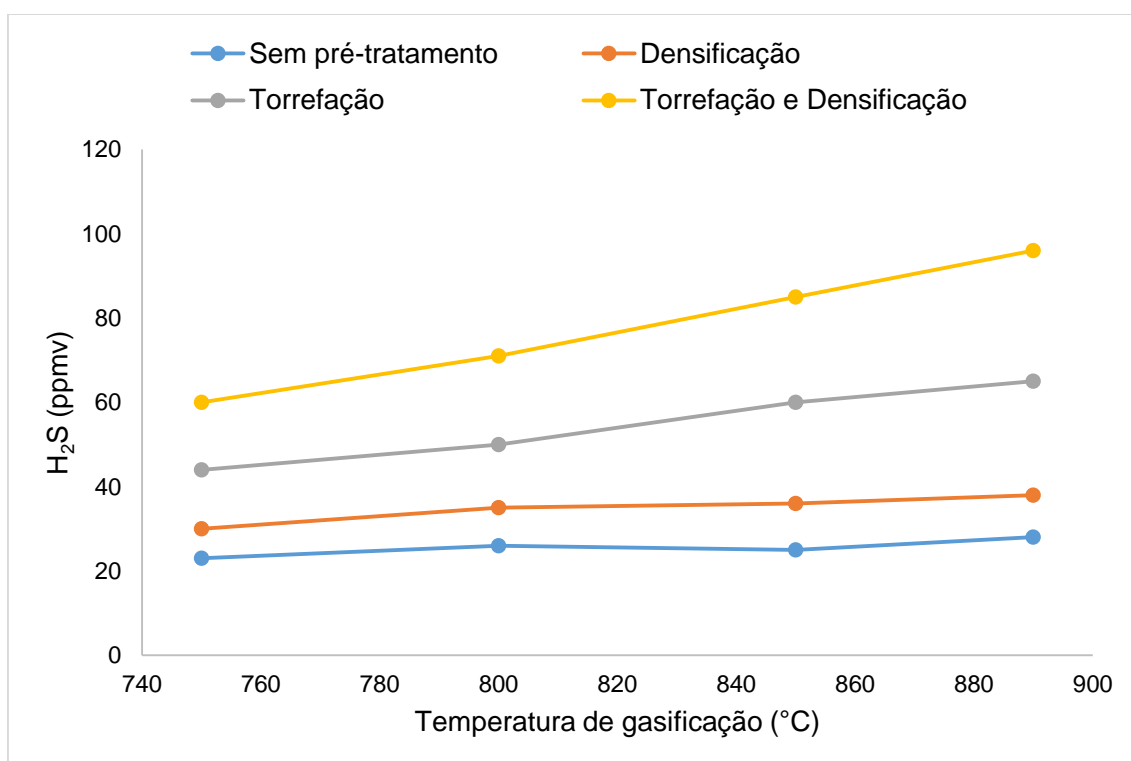


Figura 20 – Teor de H_2S presente no gás de síntese produzido a diferentes temperaturas de gasificação dos diferentes pré-tratamentos aplicados nos cepos de eucalipto.

Considerando a utilização do gás de síntese produzido, os valores apresentados de NH_3 e de H_2S não se adequam às aplicações apresentadas na Tabela 3. Os valores de NH_3 obtidos, em todos os casos apresentados e a todas as temperaturas de gasificação, encontram-se muito acima dos limites admitidos para as diferentes aplicações. Relativamente aos teores de H_2S obtidos, o caso dos cepos sem pré-tratamento e dos pellets parece ser aceitável para a utilização deste gás em caldeiras e motores a gás uma vez que os valores máximos admitidos destas aplicações são de 72 mg/Nm^3 (48 ppmv) e 80 mg/Nm^3 (53,3 ppmv), respetivamente. Ainda assim, uma vez que é necessário que o gás tenha no geral das suas características valores de contaminantes admissíveis à sua utilização, e uma vez que as concentrações de NH_3 não estão dentro dos parâmetros apresentados, não seria permitido a utilização do gás produzido neste trabalho em qualquer dos pré-tratamentos. A utilização de catalisadores que permitam a redução da formação destes contaminantes ou mesmo submeter o gás produzido a uma limpeza posteriormente à gasificação seriam soluções possíveis para que a sua utilização pudesse ser viável.

7 Conclusões

Neste trabalho foi avaliado o efeito de três diferentes pré-tratamentos (densificação, torrefação e torrefação combinada com densificação) na gasificação de cepos de eucalipto. Os ensaios de gasificação ocorreram num gasificador de leito fluidizado borbulhante usando como agente de gasificação oxigénio com vapor. No geral os resultados obtidos mostram que a utilização dos cepos de eucalipto no processo de gasificação é uma boa alternativa à utilização de combustíveis fósseis.

A temperatura de gasificação é um factor muito importante em todo o processo. O aumento da temperatura de 750 para 890°C permitiu verificar que este parâmetro tem um efeito fundamental na composição do gás de síntese produzido. Independentemente do pré-tratamento utilizado, temperaturas de gasificação mais elevadas conduziram a um aumento do teor de H_2 e uma redução dos teores de CO , CO_2 , CH_4 e restantes hidrocarbonetos (C_nH_m). De um modo geral, o aumento da temperatura (e a utilização de vapor como agente de gasificação) favoreceu as reações de *water-gas shift*, gás de água e *reforming* com vapor, permitindo o aumento do teor de H_2 no gás. As reações de *cracking* térmico e *reforming*, favorecidas pelo aumento de temperatura, permitiram também a destruição de hidrocarbonetos e alcatrões, o que conduziu à redução das suas concentrações. O aumento da temperatura permitiu ainda aumentar a produção de gás e aumentar o teor de contaminantes presentes no gás (H_2S e NH_3).

Todos os pré-tratamentos aplicados aos cepos de eucalipto conduziram à produção de um gás mais rico em H_2 e CO em comparação com os cepos que não sofreram pré-tratamento. A torrefação combinada com densificação foi o caso que apresentou maior concentração de H_2 , CO e menor concentração de CH_4 , em grande parte devido à desvolatilização dos compostos orgânicos de baixa massa molecular e à diminuição do teor de humidade o que resulta na perda de moléculas de oxigénio. No geral de todos os pré-tratamentos a torrefação combinada com densificação apresentou maior concentração de H_2 (40,5%) a 890°C, maior concentração de CO (37,4%) a 750°C e menor concentração de CH_4 (4,5%) e CO_2 (24,9%) a 890°C.

As temperaturas mais elevadas favoreceram os teores de H_2 e a produção de gás, mas nem sempre favoreceram o poder calorífico do gás. O PCS do gás produzido não sofreu alterações significativas entre os pré-tratamentos usados, ainda que o aumento da temperatura tenha diminuído o PCS do gás de síntese. Ainda assim o aumento de temperatura, que provocou a diminuição dos hidrocarbonetos levou, a um gás com PCS mais baixo em todos os pré-tratamentos, algo que é menos favorável para

a queima direta. Foi também possível observar que à temperatura mais elevada, o PCS de todos os pré-tratamentos tendeu para um valor semelhante.

Em relação ao teor de alcatrões, mais uma vez a temperatura de gasificação teve grande influência na diminuição da formação de alcatrões durante a gasificação, isto porque favoreceu as reações de *cracking* térmico e *reforming* que são as principais reações de destruição dos hidrocarbonetos que por sua vez impedem a formação de alcatrões. Foi também notória a diminuição que a torrefação e a torrefação combinada com densificação causaram na produção de alcatrões em todas as temperaturas de gasificação. A torrefação combinada com densificação resultou no valor mais baixo de teor de alcatrões (3,3 g/m³) a 850°C.

O aumento de temperatura e a aplicação dos pré-tratamentos causaram o aumento da formação de H₂S e NH₃ durante o processo de gasificação. Os resultados apresentados para estes elementos contaminantes impossibilitam a utilização do gás de síntese em qualquer tipo de aplicação. No entanto, outras características devem ser consideradas para a análise da aplicação mais apropriada, tais como, conteúdo e tamanho das partículas poluentes, conteúdo de espécies de cloro e metais alcalinos.

Todos os ensaios de gasificação correram sem problemas nos equipamentos sem que tenha havido entupimentos ou aglomeração da biomassa no leito, pelo que é possível concluir que este tipo de biomassa permite boas condições de operacionalidade neste tipo de processos.

Os resultados obtidos parecem sugerir que a temperatura ótima de gasificação será a 890°C, isto porque o gás obtido tem um maior conteúdo em H₂ e menor produção de hidrocarbonetos e alcatrões. Esta temperatura também favorece uma maior produção de gás. Também se sugere que a torrefação combinada com densificação traz benefícios ao processo de gasificação, produzindo um gás com maior teor de H₂ e CO e menor teor de hidrocarbonetos e alcatrões. A principal desvantagem da utilização de uma temperatura tão elevada e da utilização deste pré-tratamento será os elevados custos operacionais. Por outro, estes pré-tratamentos permitem aumentar o teor energético da biomassa e assim diminuir os custos de transporte. Contudo, só após a análise económica de todo o processo se poderá decidir se os pré-tratamentos estudados poderão ser benéficos para a valorização desta biomassa por gasificação e em caso afirmativo selecionar o processo economicamente mais atrativo.

8 Sugestões para trabalho futuro

Dados os resultados apresentados neste trabalho, considera-se que a futura aplicação destes processos em situações de produção de gás de síntese de larga escala seria de grande interesse. Para tal, será de importância crucial a realização de estudos posteriores, para os quais se apontam as seguintes propostas:

- Avaliação económica da utilização dos processos de pré-tratamento da biomassa aqui apresentados, com vista ao aumento de escala e à sua aplicação a nível industrial;
- Avaliação do desempenho e eficiência do processo de gasificação dos cepos de eucalipto utilizando ar como agente de gasificação. A introdução de ar teria o inconveniente de diluir o gás produzido e diminuir do seu poder calorífico, mas seria uma vantagem no que diz respeito aos custos de operação, uma vez que a utilização de ar tornava o processo menos dispendioso;
- Utilização de catalisadores, permitindo a produção de um gás mais limpo e possibilitando uma aplicação mais abrangente do gás de síntese.

9 Referências bibliográficas

- Abelha, P., Franco, C., Pinto, F., Lopes, H., Gominho, J., Lourenço, A., e Pereira, H. (2013). "Thermal Conversion of *Cynara Cardunculus* L. and Mixtures with *Eucalyptus Globulus* by Fluidized Bed Combustion and Gasification". *Energy and Fuels*, 27(11), 6725–6737.
- Altener. (2004). "Bioenergia - manual sobre tecnologias, projecto e instalação."
- André, R. N., Pinto, F., Franco, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M. A. A., e Cabrita, I. (2005). "Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes". *Fuel*, 84(12-13), 1635–1644.
- Anerud, E. (2012). "Stumps as fuel - The influence of handling method on fuel quality". Dissertação para a obtenção do Grau de Doutor em Energia e Tecnologia. Swedish University of Agricultural Sciences. Uppsala, Sweden
- Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F., e Pis, J. J. (2008). "Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass". *Fuel Processing Technology*, 89(2), 169–175.
- Bain, R. L., Overend, R. P., e Craig, K. R. (1998). "Biomass-fired power generation". *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), 1–16.
- Balatinecz, J. J. (1983). "The potential role of densification in biomass utilization". Em W. A. Côté (Ed.), *Biomass Utilization* (Plenum). NATO ASI Series.
- Bergman, P. C. A. (2005). "Combined torrefaction and pelletisation - The TOP process". ECN Biomass. Petten, The Netherlands.
- BP. (2014). "BP Energy Outlook 2035".
- Bridgwater, T. (2006). "Biomass for energy". *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(12), 1755–1768.
- Bridgwater, A. V. (1995). "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation". *Fuel*, 74(5), 631–653.
- Castellano, J. M., Gómez, M., Fernández, M., Esteban, L. S., e Carrasco, J. E. (2015). "Study on the effects of raw materials composition and pelletization conditions on the quality and properties of pellets obtained from different woody and non woody biomasses". *Fuel*, 139, 629–636.
- CELPA. (2014). "Boletim Estatístico - Indústria Papeleira Portuguesa".
- Chen, Q., Zhou, J. S., Liu, B. J., Mei, Q. F., e Luo, Z. Y. (2011). "Influence of torrefaction pretreatment on biomass gasification technology". *Chinese Science Bulletin*, 56(14), 1449–1456.

- Chen, W. H., Kuo, P. C., Liu, S. H., e Wu, W. (2014). "Thermal characterization of oil palm fiber and eucalyptus in torrefaction". *Energy*, 71, 40–48.
- Chen, W.-H., Peng, J., e Bi, X. T. (2015). "A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847–866.
- Ciferno, J. P., e Marano, J. J. (2002). "Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production". US DOE National Energy Technology Laboratory. Pittsburgh, PA, USA.
- Couhert, C., Salvador, S., e Commandré, J.-M. (2009). "Impact of torrefaction on syngas production from wood". *Fuel*, 88(11), 2286–2290.
- Daniyanto, Sutidjan, Deendarlianto, e Budiman, A. (2015). "Torrefaction of Indonesian sugar-cane bagasse to improve bio-syngas quality for gasification process". *Energy Procedia*, 68, 157–166.
- Demirbas, A. (2009). "Biorefineries: Current activities and future developments". *Energy Conversion and Management*, 50(11), 2782–2801.
- Devi, L., Ptasiński, K. J., e Janssen, F. J. J. . (2003). "A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes". *Biomass and Bioenergy*, 24(2), 125–140.
- DGEG. (2013). "Energia em Portugal."
- DGEG. (2015). "Estatísticas rápidas de energias renováveis."
- Dias, M. (2008). "Estudo da Influência do Material Inorgânico na Formação de H₂S e HCl durante a Co-Gasificação de C.D.R. com Carvão". Dissertação para a obtenção do Grau de Doutoramento em Engenharia Química. Universidade Nova de Lisboa.
- Dudyński, M., van Dyk, J. C., Kwiatkowski, K., e Sosnowska, M. (2015). "Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation". *Fuel Processing Technology*, 131, 203–212.
- Duncan, A., Pollard, A., e Fellouah, H. (2013). "Torrefied, spherical biomass pellets through the use of experimental design". *Applied Energy*, 101, 237–243.
- Eriksson, D., Weiland, F., Hedman, H., Stenberg, M., Öhrman, O., Lestander, T. A., Bergsten, U., Öhman, M. (2012). "Characterization of Scots pine stump-root biomass as feed-stock for gasification". *Bioresource Technology*, 104, 729–36.
- Comissão Europeia, (2010). "Comunicação da Comissão - Europa 2020".
- FAO. (1986). "Wood gas as engine fuel". Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., e Cabrita, I. (2003). "The study of reactions influencing the biomass steam gasification process". *Fuel*, 82(7), 835–842.

- Garcia, L., Salvador, M. ., Arauzo, J., e Bilbao, R. (2001). "CO₂ as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst". *Fuel Processing Technology*, 69(2), 157–174.
- Gil, J., Aznar, M. P., Caballero, M. A., Frances, E., e Corella, J. (1997). "Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam–oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions". *Energy and Fuels*, 11(6), 1109–1118.
- Gominho, J., Lourenço, A., Miranda, I., e Pereira, H. (2012). "Chemical and fuel properties of stumps biomass from *Eucalyptus globulus* plantations". *Industrial Crops and Products*, 39(1), 12–16.
- Gominho, J., Pereira, H., Simões, R., Lopes, C., e Lourenço, A. (2014). "*Eucalyptus globulus* Stumpwood as a Raw Material for Pulping". *BioResources*, 9(3), 4038–4049.
- González, J. F., Román, S., Bragado, D., e Calderón, M. (2008). "Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production". *Fuel Processing Technology*, 89(8), 764–772.
- Grammelis, P., Karampinis, E., e Nikolopoulos, A. (2011). "Fluidized Bed Combustion of Solid Biomass for Electricity and/or Heat Generation". Em P. Grammelis (Ed.), *Solid Biofuels for Energy - A Lower Greenhouse Gas Alternative*. Springer.
- Heidenreich, S., e Foscolo, P. U. (2015). "New concepts in biomass gasification." *Progress in Energy and Combustion Science*, 46, 72–95.
- Herguido, J., Corella, J., e Gonzllez-Saiz, J. (1992). "Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed at a Small Pilot Scale. Effect of the Type of Feedstock". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(5), 1274–1282.
- Hilten, R. N., Speir, R. A., Kastner, J. R., Mani, S., e Das, K. C. (2013). "Effect of Torrefaction on Bio-oil Upgrading over HZSM-5. Part 1: Product Yield, Product Quality, and Catalyst Effectiveness for Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene Production". *Energy and Fuels*, 27, 830–843.
- IEA Bioenergy. (2010). "Thermal Pre-treatment of Biomass for Large-scale Applications". Summary and Conclusions from the IEA Bioenergy ExCo66 Workshop. York, United Kingdom.
- Kirkels, A. F., e Verbong, G. P. J. (2011). "Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1), 471–481.
- Kumar, A., Jones, D. D., e Hanna, M. A. (2009). "Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology". *Energies*, 2(3), 556–581.
- Kuo, P. C., Wu, W., e Chen, W. H. (2014). "Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis". *Fuel*, 117, 1231–1241.

- Lemenih, M., e Bekele, T. (2004). "Effect of age on calorific value and some mechanical properties of three Eucalyptus species grown in Ethiopia". *Biomass and Bioenergy*, 27(3), 223–232.
- Li, H., Liu, X., Legros, R., Bi, X. T., Lim, C. J., e Sokhansanj, S. (2012). "Torrefaction of sawdust in a fluidized bed reactor". *Bioresource Technology*, 103(1), 453–8.
- Li, J., e van Heiningen, A. R. P. (1994). "The rate process of H₂S emission during steam gasification of black liquor char". *Chemical Engineering Science*, 49(24), 4143–4151.
- Liu, Z., Quek, A., e Balasubramanian, R. (2014). "Preparation and characterization of fuel pellets from woody biomass, agro-residues and their corresponding hydrochars". *Applied Energy*, 113, 1315–1322.
- Lv, P. M., Xiong, Z. H., Chang, J., Wu, C. Z., Chen, Y., e Zhu, J. X. (2004). "An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed". *Bioresource Technology*, 95(1), 95–101.
- Moreno, J., e Dufour, J. (2013). "Life cycle assessment of hydrogen production from biomass gasification. Evaluation of different Spanish feedstocks". *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(18), 7616–7622.
- Narváez, I., Orío, A., Aznar, M. P., e Corella, J. (1996). "Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(7), 2110–2120.
- Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H., e Sumathy, K. (2006). "An overview of hydrogen production from biomass". *Fuel Processing Technology*, 87(5), 461–472.
- Peng, J. H., Bi, X. T., Sokhansanj, S., e Lim, C. J. (2013). "Torrefaction and densification of different species of softwood residues". *Fuel*, 111, 411–421.
- Pentananunt, R., Rahman, A. N. M. M., e Bhattacharya, S. C. (1990). "Upgrading of biomass by means of torrefaction". *Energy*, 15(12), 1175–1179.
- Pinho, T. (2011). "Produção de Hidrogénio através da Gasificação da Biomassa". Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Pinto, F., André, R., Costa, P., Carolino, C., Lopes, H., e Gulyurtlu, I. (2011). "Gasification Technology and Its Contribution to Deal with Global Warming". Em P. Grammelis (Ed.), *Solid Biofuels for Energy - A Lower Greenhouse Gas Alternative*. Springer.
- Pinto, F., André, R. N., Carolino, C., e Miranda, M. (2014a). "Hot treatment and upgrading of syngas obtained by co-gasification of coal and wastes". *Fuel Processing Technology*, 126, 19–29.

- Pinto, F., André, R. N., Carolino, C., Miranda, M., Abelha, P., Direito, D., Perdikaris, N., Boukis, I. (2014b). "Gasification improvement of a poor quality solid recovered fuel (SRF). Effect of using natural minerals and biomass wastes blends". *Fuel*, 117(Parte B), 1034–1044.
- Pinto, F., André, R. N., Franco, C., Carolino, C., Costa, R., Miranda, M., e Gulyurtlu, I. (2012). "Comparison of a pilot scale gasification installation performance when air or oxygen is used as gasification medium 1. Tars and gaseous hydrocarbons formation". *Fuel*, 101, 102–114.
- Pinto, F., André, R. N., Franco, C., Lopes, H., Carolino, C., Costa, R., e Gulyurtlu, I. (2009). "Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation. 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement". *Fuel*, 88(12), 2392–2402.
- Pinto, F., Franco, C., André, R. N., Miranda, M., Gulyurtlu, I., e Cabrita, I. (2002). "Co-gasification study of biomass mixed with plastic wastes". *Fuel*, 81(3), 291–297.
- Pinto, F., Lopes, H., André, R. N., Gulyurtlu, I., e Cabrita, I. (2007). "Effect of catalysts in the quality of syngas and by-products obtained by co-gasification of coal and wastes. 1: Tars and nitrogen compounds abatement". *Fuel*, 86(14), 2052–2063.
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J., e Janssen, F. J. J. G. (2006a). "More efficient biomass gasification via torrefaction". *Energy*, 31(15), 3458–3470.
- Prins, M. J., Ptasiński, K. J., e Janssen, F. J. J. G. (2006b). "Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77(1), 35–40.
- Rapagnà, S., Jand, N., Kiennemann, a., e Foscolo, P. U. (2000). "Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles". *Biomass and Bioenergy*, 19(3), 187–197.
- Reed, T. B., e Das, A. (1988). "Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems". SERI, CO, USA
- Ruoppolo, G., Ammendola, P., Chirone, R., e Miccio, F. (2012). "H₂-rich syngas production by fluidized bed gasification of biomass and plastic fuel". *Waste Management*, 32(4), 724–732.
- Salam, P. A., Kumar, S., e Siriwardhana, M. (2010). "The Status of Biomass Gasification in Thailand and Cambodia". Asian Institute of Technology.
- Sarkar, M., Kumar, A., Tumuluru, J. S., Patil, K. N., e Bellmer, D. D. (2014). "Gasification performance of switchgrass pretreated with torrefaction and densification". *Applied Energy*, 127, 194–201.
- Senelwa, K., e Sims, R. E. H. (1999). "Fuel characteristics of short rotation forest biomass". *Biomass and Bioenergy*, 17(2), 127–140.

- Serrano, C., Monedero, E., Lapuerta, M., e Portero, H. (2011). "Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets". *Fuel Processing Technology*, 92(3), 699–706.
- Sousa, P. (2009). "Desenvolvimento Tecnológico do Aproveitamento Energético da Biomassa a Nível Industrial". Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Strege, J., Swanson, M., Folkedahl, B., Stanislawski, J., e Laumb, J. (2011). "Fischer-Tropsch catalyst testing in a continuous bench-scale coal gasification system". *Fuel Processing Technology*, 92(4), 757–763.
- Sun, S., Zhao, Y., Ling, F., e Su, F. (2009). "Experimental research on air staged cyclone gasification of rice husk". *Fuel Processing Technology*, 90(4), 465–471.
- Tapasvi, D., Kempegowda, R. S., Tran, K.-Q., Skreiberg, Ø., e Grønli, M. (2015). "A simulation study on the torrefied biomass gasification". *Energy Conversion and Management*, 90, 446–457.
- Tran, K. Q., Luo, X., Seisenbaeva, G., e Jirjis, R. (2013). "Stump torrefaction for bioenergy application". *Applied Energy*, 112, 539–546.
- Turare, C. (1997). "Biomass Gasification - Technology and Utilisation". ARTES Institute. Glucksburg, Germany.
- Turn, S., Kinoshita, C., Zhang, Z., Ishimura, D., e Zhou, J. (1998). "An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification". *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8), 641–648.
- Wen, J. L., Sun, S. L., Yuan, T. Q., Xu, F., e Sun, R. C. (2014). "Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction". *Applied Energy*, 121, 1–9.
- Xue, G., Kwapinska, M., Horvat, A., Kwapinski, W., Rabou, L. P. L. M., Dooley, S., Czajka, K.M., Leahy, J. J. (2014). "Gasification of torrefied *Miscanthus x giganteus* in an air-blown bubbling fluidized bed gasifier". *Bioresource Technology*, 159, 397–403.
- Yoon, S. J., Son, Y.-I., Kim, Y.-K., e Lee, J.-G. (2012). "Gasification and power generation characteristics of rice husk and rice husk pellet using a downdraft fixed-bed gasifier". *Renewable Energy*, 42, 163–167.
- Zhou, J., Masutani, S. M., Ishimura, D. M., Turn, S. Q., e Kinoshita, C. M. (2000). "Release of fuel-bound nitrogen during biomass gasification". *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(3), 626–634.